



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**VLIV PLAZMOVÉ AKTIVACE KERAMICKÝCH ČÁSTIC NA
TECHNOLOGII PŘÍPRAVY A VLASTNOSTI POKROČILÝCH
KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ**

INFLUENCE OF PLASMA ACTIVATION OF CERAMIC PARTICLES ON CERAMIC TECHNOLOGY AND
PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tereza Klevetová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Bc. Tereza Klevetová**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Václav Pouchlý, Ph.D., ING-PAED IGIP**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vliv plazmové aktivace keramických částic na technologii přípravy a vlastnosti pokročilých keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Příprava pokročilých keramických materiálů se skládá z přípravy prášku, jeho tvarování a výpalu. Všechny tyto kroky jsou silně ovlivněny povrchovou energií použitých materiálů. Nedávno byla publikována metoda ovlivnění povrchové energie keramických materiálů pomocí nízkoteplotní plazmy. Autoři zde popisují významný vliv takového ošetření prášku na výsledné vlastnosti. V rámci diplomové práce bude úkolem studenta provést obdobné experimenty a prokázat či vyvrátit vliv plazmové technologie na přípravu a vlastnosti pokročilých keramických materiálů.

Cíle diplomové práce:

- Seznámení se s charakteristickými vlastnostmi pokročilých keramických materiálů.
- Vytvoření literární rešerše na téma plazmové aktivace a keramické technologie.
- Provedení a vyhodnocení experimentů plazmové aktivace.
- Popsání vlivu plazmové aktivace na výsledné vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice. John Wiley and Sons Inc., 1996. ISBN 0-471-057-6-X.

CARTER, S. B. and M. G. NORTON. Ceramic materials science and engineering. Springer, 2007. ISBN 0-387-46270-8.

SZALAY, Z. Atmospheric pressure air plasma treated alumina powder for ceramic sintering, Ceramics International, vol. 40, 2014, pp 12737-12743.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá vlivem plazmatické aktivace keramických částic na mikrostrukturu slinutých keramických těles. Pro plazmatickou aktivaci keramických částic bylo použito zařízení pro generaci difuzního koplánárního povrchového bariérového výboje (DCSBD). Pro experiment byly zvoleny dva materiály - Al_2O_3 (TAI) a ZrO_2 dopovaný 3 mol% Y_2O_3 (TZ). Pro dispergaci prášků v suspenzích byly použity dvě metody – ultrazvuková dispergace a kulové mletí. Efekt působení DCSBD na korundové a zirkonové prášky byl studován pomocí rtuťové porozimetrie, dilatometrie a pomocí studia dosažené finální mikrostruktury. Obecně bylo zjištěno, že plazmatická aktivace povrchu keramických částic má měřitelný dopad na výslednou mikrostrukturu. Bylo zjištěno, že plazmaticky aktivované Al_2O_3 prášky dosahují při dispergaci pomocí ultrazvuku i kulového mletí nižších hodnot střední velikosti zrn při srovnatelné velikosti relativní hustoty ve srovnání s neaktivovanými prášky. U materiálu TZ bylo zjištěno, že plazmaticky aktivované prášky v případě použití ultrazvukové dispergace dosahují po slinutí vyšších relativních hustot než prášky neaktivované. Pokud byl pro dispergaci použit kulový mlýn, dosahovaly aktivované prášky nižších relativních hustot ve srovnání s neaktivovanými prášky. Výsledná slinovací trajektorie oplazmovaného TZ dispergovaného pomocí ultrazvuku se překrývá se slinovací trajektorií neaktivovaného prášku dispergovaného pomocí kulového mletí a obráceně. Ve srovnání s ostatními autory bylo v případě aktivovaného prášku TAI dispergovaného kulovým mletím dosaženo porovnatelných výsledků z hlediska slinovací trajektorie. V případě materiálu TZ bylo při porovnání výsledků s ostatními autory dosaženo obdobných výsledků, pokud byl použit aktivovaný prášek a dispergace ultrazvukem. Plazmatická aktivace povrchu tedy umožňuje ekologičtější variantu stabilizace suspenze vzhledem ke konvenčním metodám stabilizace založených na chemických aditivech.

ABSTRACT

This thesis is focused on the study of the influence of plasma activation of powder ceramic materials on sintered microstructure. In this experiment Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge (DSCBD) device was used for plasma treatment and two materials were chosen to be investigated – Al_2O_3 (TAI) and ZrO_2 doped with 3 mol % Y_2O_3 (TZ). Two methods of powders dispergation in suspension were used – ultrasound and ball milling. The effect of using of DCSBD on alumina and zirconia powders was investigated by mercury intrusion porosimetry, dilatometry and by evaluation of final relative densities and grain sizes. Generally, was investigated that plasma surface activation of ceramic particles has measurable influence on the final microstructure. In comparison with the non-plasma treated alumina powders, plasma activated powders disperged with ultrasound and ball milling achieved lower values of grain size at comparable relative densities. In case of zirconia powders was observed that plasma treated powders achieve higher relative densities, if ultrasound was used. On the other hand, plasma treated zirconia powders disperged with ball milling achieve lower relative densities compared with non-plasma treated zirconia powders. Final sintering trajectory of plasma treated TZ powders disperged with ultrasound is comparable to the sintering trajectory of non-plasma treated zirconia powders disperged with ball milling and vice versa. Plasma surface treatment is the way of more ecological friendly preparation of suspension and its stabilization than the conventional stabilization methods using chemical additives.

KLÍČOVÁ SLOVA

DCSBD, plazma, ZrO_2 , Al_2O_3 , slinování

KEYWORDS

DCSBD, plasma, ZrO_2 , Al_2O_3 , sintering

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KLEVETOVÁ, Tereza. *Vliv plazmové aktivace keramických částic na technologii přípravy a vlastnosti pokročilých keramických materiálů*. Brno, 2019. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Václav Pouchlý.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat vedoucímu své diplomové práce Ing. Václavu Pouchlému Ph.D., ING-PAED IGIP za jeho odborné vedení a pomoc při psaní práce a doc. RNDr. Jozefovi Ráhel'ovi, PhD. za ochotu a pomoc při realizaci experimentů v laboratořích na MUNI.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením mého vedoucího Ing. Václava Pouchlého Ph.D., ING-PAED IGIP a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 24.5.2019

.....

Bc. Klevetová Tereza

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	CÍLE PRÁCE.....	2
3	TEORETICKÁ ČÁST.....	3
3.1	Keramické materiály	3
3.1.1	Oxidová keramika	3
3.1.2	Neoxidová keramika.....	6
3.1.3	Silikátová keramika	7
3.2	Technologie přípravy	8
3.2.1	Kulové mletí (Ball Milling).....	8
3.2.2	Ultrazvukové opracování.....	9
3.2.3	Povrchová modifikace plazmatem.....	10
3.3	Tvarování prášků.....	10
3.3.1	Suché tvarování	10
3.3.2	Mokrý tvarování	11
3.3.3	Plastické tváření.....	16
3.4	Plazma.....	16
3.4.1	Rozdělení plazmatu	17
3.4.2	Technologie vzniku plazmatu.....	18
3.4.3	Interakce plazmatu s povrchem	19
3.4.4	Využití plazmatu	21
3.5	Modifikace povrchu keramických částic	21
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
4.1	Použité práškové keramické materiály.....	23
4.2	Plazmatická aktivace.....	24
4.3	Termální desorpce.....	25
4.4	Separace aktivovaných částic pomocí elektroforetické depozice	25
4.5	Příprava keramických suspenzí.....	26
4.6	Suspenzní lití a sušení	28
4.7	Slinování	28
4.8	Dilatometrie	29
4.9	Porozimetrie.....	29
4.10	Metodika měření hustoty vzorků pro keramické materiály	29
4.11	Příprava vzorků na pozorování mikrostruktury	30
4.11.1	Stanovení průměrné velikosti zrn	31
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
5.1	Vliv aktivace na morfologii prášků.....	32
5.2	Plazmatem indukované chování.....	32
5.2.1	Termální desorpce	32
5.3	Hodnocení odlévání a sušení odlitků	36
5.4	Hodnocení připravených green body	37
5.5	Porozimetrie.....	37
5.6	Dilatometrie	38
5.7	Vyhodnocení mikrostruktury	39
5.8	Vliv plazmatické aktivace na výslednou hustotu a velikost zrn.....	40
5.8.1	TAI	40
5.8.2	TZ	45
6	ZÁVĚR.....	53
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	55

1 ÚVOD

Plazma je směs elektronů, iontů a neutrálních částic, které tvoří ionizovaný plyn. Prakticky celý vesmír je složen z plazmatu, kdežto na Zemi se v přírodní formě vyskytuje pouze ve formě blesků. Mezi syntetické plazma řadíme například lasery nebo termionové reakce. Syntetické plazma se od přírodního plazmatu liší hlavně teplotou a hustotou nabitých částic a lze ho rozdělit podle stavu na rovnovážné (vysokoteplotní) a nerovnovážné (nízkoteplotní). Už v 80. letech 20. století se začalo plazma využívat při povrchové úpravě textilií. Poté následovalo použití plazmatu i na další materiály jako polymery a kovy. Plazmatická úprava povrchu materiálu spočívá v modifikaci prvních monomolekulárních vrstev, přičemž se výrazně mění povrchová energie materiálu. Můžeme tak pomocí plazmatu měnit hydrofobicitu resp. hydrofilitu povrchu, což má vliv zejména na potiskovatelnost, barvitelnost nebo kohezní vlastnosti.

V poslední době se klade velký důraz na výzkum v oblasti nízkoteplotního plazmatu, které je generováno při atmosférickém tlaku. Výhodou tohoto procesu je jeho možnost využití v různých průmyslových oblastech i při pokojové teplotě, přičemž lze měnit povrchové vlastnosti materiálu nedestruktivním způsobem. Zdrojem nízkoteplotního plazmatu je korónový výboj. V technické praxi se nejčastěji využívá difúzní bariérový výboj (DBD). Při tomto výboji dochází ke štěpení vazeb na povrchu materiálu, kde poté vznikají nové funkční skupiny. I přesto, že je tato metoda finančně náročnější než ostatní konvenční metody, jedná se z hlediska ekologie o přívětivější proces, jelikož při něm není nutné použití chemických sloučenin nepříznivých pro životní prostředí.

Příprava pokročilých keramických materiálů (tvarování, slinování atd.) je silně ovlivněna povrchovou energií použitých materiálů. Nedávno byla publikována metoda [1] popisující vliv použití nízkoteplotního plazmatu na povrchovou energii keramických materiálů. Autoři popisují významný vliv aktivovaných prášků na výsledné vlastnosti. Modifikace povrchu ultrajemných keramických prášků je proces, který by měl předcházet tvorbě aglomerátů, čímž by se měly zlepšit podmínky pro další zpracování – disperze v suspenzi, slinování atd. V rámci této práce, jejímž cílem bylo potvrdit nebo vyvrátit vliv oplazmování keramických částic na výslednou mikrostrukturu, byly pro experiment zvoleny dva materiály – Al_2O_3 (TM-DAR, Taimei, Japonsko, ozn. TAI) a ZrO_2 dopovaný 3 mol% Y_2O_3 (TZ3Y-S-E, Tosoh, Japonsko, ozn. TZ). TAI byl vybrán kvůli velmi dobré elektrické izolaci a dobrým pevnostním vlastnostem. Vzhledem k nízké ceně a dobré dostupnosti se jedná o jeden z nejpoužívanějších keramických materiálů v technické praxi. TZ má tu výhodu, že je odolný proti šíření trhlin, má tedy vysokou houževnatost. Oba materiály jsou jedny z nejpoužívanějších keramických materiálů, a proto byly vybrány jako modelové příklady.

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je vytvoření literární rešerše na téma plazmatické aktivace a keramické technologie a provedení experimentů týkajících se plazmatické aktivace. Součástí experimentu bude zkoumání vlivu plazmatické aktivace na výslednou mikrostrukturu dvou různých materiálů s ohledem na různé technologie dispergace suspenzí. Těchto cílů bude dosaženo pomocí:

- Provedení nízkoteplotní plazmatické aktivace na zařízení pro generaci difuzního koplanárního bariérového výboje
- Přípravy suspenzí a jejich odléváním
- Studia slinovacího chování
- Vyhodnocení slinovacích experimentů
- Srovnání dosažených výsledků s ostatními autory

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Keramické materiály

Keramické materiály lze rozdělit na přírodní a pokročilé. Z hlediska složení můžeme pokročilou keramiku rozdělit do několika skupin – oxidová, neoxidová a silikátová. [2] Oxidová keramika je keramika, která obsahuje oxidy kovů např. Al_2O_3 . Naopak neoxidová keramika obsahuje sloučeniny na bázi Si, N nebo C (např. SiC). Jedná se o velmi tvrdé a odolné materiály mezi které patří například SiC nebo Si_3N_4 . Silikátová keramika je vyrobena převážně z přírodních surovin a obsahuje převážně SiO_2 a oxidy kovů. Příkladem může být kordieritová keramika s malou teplotní roztažností a velkou odolností proti tepelným šokům.

Vlastnosti technické neboli konstrukční keramiky jsou dány jednak chemickým složením materiálu, charakterem mřížky a strukturou, ale důležitý je také charakter povrchu a vlastnosti prášků, ze kterých jsou keramické výrobky připravovány. [3]

3.1.1 Oxidová keramika

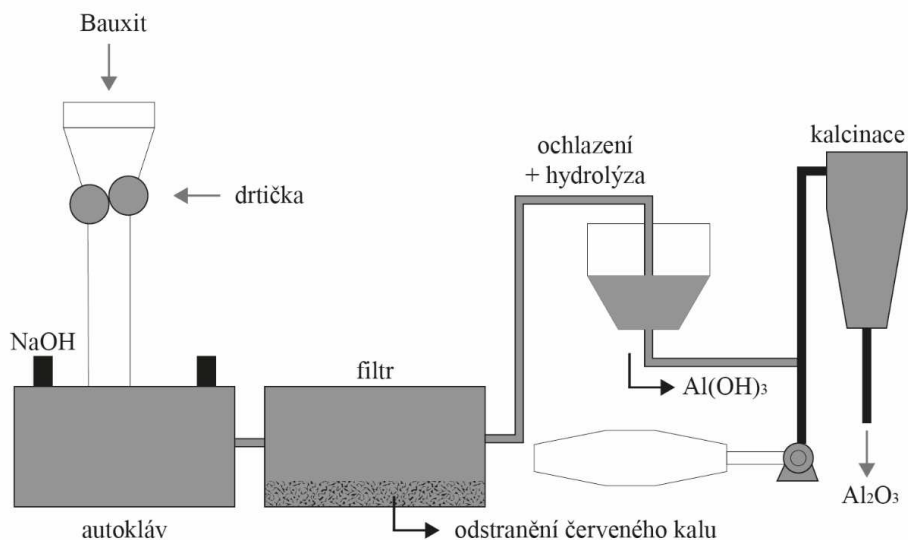
Oxidová keramika se využívá jako konstrukční materiál pro součásti vysokoteplotních zařízení, tavící kelímky aj. jelikož je velmi dobrým tepelným izolátorem. [3] Nejpoužívanějším keramickým materiálem vůbec je korundová keramika na bázi Al_2O_3 . Mezi oxidové keramiky dále patří zirkoničitá a rutilová keramika a ferity (oxidy Fe). [3]

Keramika na bázi Al_2O_3 (korundová)

Vlastnosti a použití korundové keramiky se odvíjí v závislosti na obsahu oxidu hlinitého (resp. jeho čistoty). Například pro balistické účely lze použít korundovou keramiku s obsahem $\text{Al}_2\text{O}_3 > 96 \%$. [4] V praxi se vyskytuje s čistotou 85–99,9 %. Ve výzkumu lze například pomocí sol-gel syntéz nebo pyrolýzy dosáhnout i vyšších čistot (např. 99,999 %). [5] Čím čistší je základní surovina, tím roste pevnost materiálu. Obecně má Al_2O_3 vysokou mechanickou pevnost (300 až 600 MPa), vysokou pevnost v tlaku (2000 až 4000 MPa), tvrdost 15 až 19 GPa, dalekou odolnost proti korozi a opotřebení, dobré kluzné vlastnosti a je kompatibilní s potravinami. [2]

Al_2O_3 vyráběn Bayerovým mechanismem (Obrázek 1) z Bauxitu, popřípadě ho lze těžit ve formě korundu. [5] Bauxit je směs, skládající se ze 40-60 % Al_2O_3 , oxidů křemíku a oxidů železa a dalších příměsí. Bayerův způsob výroby Al_2O_3 probíhá v autoklávech, ve kterých je horký roztok NaOH, v němž dochází k luhování Bauxitu. Červený kal (oxidy železa a křemičitany) se usazuje a je následně odstraněn z procesu. Následuje ochlazení a hydrolýza. $\text{Al}(\text{OH})_3$, který vznikne, je odfiltrován a vysušen pomocí kalcinace (při cca 1200 °C). Tímto způsobem tak vzniká bezvodý Al_2O_3 s velikostí částic cca 100 μm. [6]

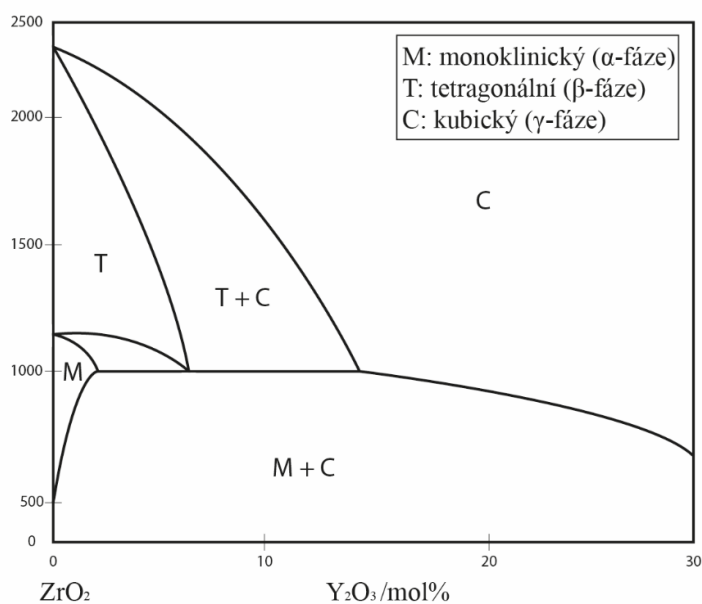
Využití korundové keramiky je velice široké – jádra cívek, izolační trubky, bioaplikace, desky s plošnými spoji, keramické pancíře, řezná a brusná keramika atd.



Obrázek 1 Bayerův způsob výroby Al_2O_3 [5]

Keramika na bázi ZrO_2 (zirkoničitá)

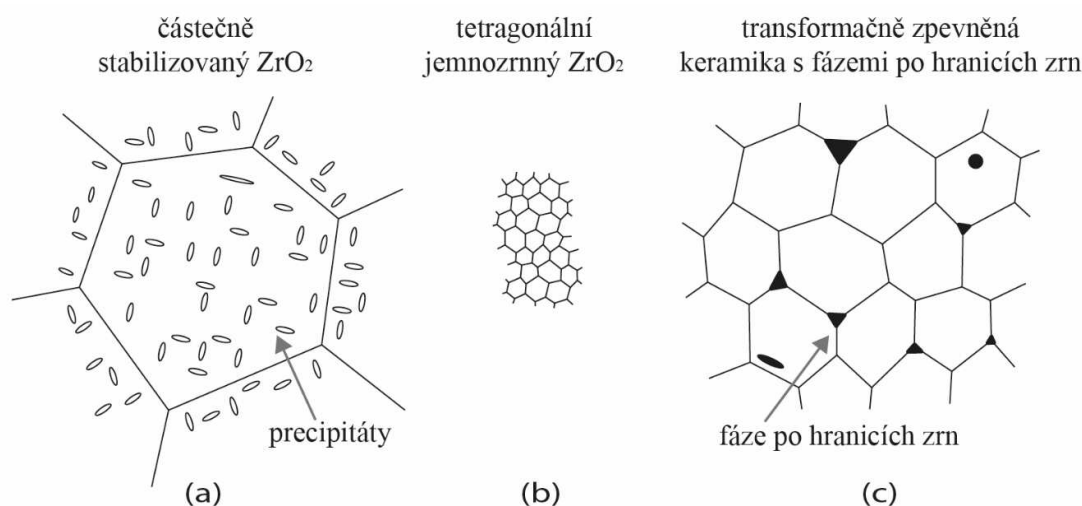
Zirkoničitá keramika je základním typem konstrukční keramiky. Její použití je ovlivněno polymorfizmem ZrO_2 . Čistý ZrO_2 se vyskytuje ve třech modifikacích – monoklinický (α -fáze), tetragonální (β -fáze) a kubický (γ -fáze). Fázový diagram popisující jednotlivé fáze je znázorněn na Obrázku 2. [7] Monoklinický ZrO_2 je termodynamicky stabilní do cca 950 °C poté (při cca 1150 °C) dochází k fázové transformaci na tetragonální formu, která má o cca 5 % menší objem. Tímto mechanismem dochází ke zpevňování keramiky. Pokud keramika obsahuje trhlinu, dojde vlivem působení elastické energie k překrytalizaci na monoklinickou α -fázi, která má větší objem a uzavírá tak vznikající trhlinu. Transformace z tetragonální na kubickou fázi probíhá při cca 2300 °C, přičemž teplota tavení ZrO_2 je cca 2700 °C. [8]



Obrázek 2 Fázový diagram $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [7]

ZrO_2 je žáruvzdorný materiál, který lze použít až do teplot kolem 2400°C . Aby bylo možné tento materiál zpracovávat při pokojových teplotách, je nutné ho stabilizovat. Z toho plyne, že většina aplikací z oxidu zirkoničitého vyžaduje určitou formu stabilizace už ve fázi tvarování polotovárů. Jako stabilizátory se nejčastěji používají Y_2O_3 , CaO nebo MgO . [9] Podle typu stabilizace rozlišujeme z komerčního hlediska tři typy transformačně zpevněné keramiky: a) částečně stabilizovaný ZrO_2 , který je tvořen velkými zrny, ve kterých jsou rozmístěny malé precipitáty, b) tetragonální polykrystalický ZrO_2 s jemnozrnnou strukturou a c) transformačně zpevněná keramika jiného druhu, ve které jsou po hranicích zrn rozmístěny malé fáze. (Obrázek 3)

Tetragonální zirkoničitá keramika má obecně nízkou tepelnou a elektrickou vodivost, což umožňuje její použití na tepelné izolátory. Dále dobře odolává tepelným šokům, pevnost v ohybu dosahuje až 500 MPa a tvrdost 1300 HV . Houževnatost zirkoničité keramiky ($6,5$ až $8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{-0,5}$) je vysoká v porovnání s lomovou houževnatostí Al_2O_3 , který běžně dosahuje hodnot cca $4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{-0,5}$.



Obrázek 3 Typy transformačně zpevněné keramiky

Keramika na bázi TiO_2 (rutilová)

Rutilová keramika patří mezi feroelektrické materiály, má vyhovující dielektrické vlastnosti a díky tomu se používá při výrobě kondenzátorů pro vysokofrekvenční obvody. Její využití se ale rozšiřuje i do oblastí zdravotnictví, konkrétně na zubní a kostní implantáty.

Ferity

Ferity jsou oxidy železa s tmavě šedou nebo černou barvou. Nejtypičtějšími zástupci jsou MnZn a NiZn . Jsou tvrdé, ale křehké a používají se jako elektrické izolátory. Dělí se na magneticky měkké a magneticky tvrdé ferity. [10]

Magneticky měkké ferity jsou obecně sloučeniny $\text{MeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, kde Me je kov – Mn, Ni, Zn, Co, Cu, nebo Mg. Nejběžnější jsou spinelové ferity – například Mn_2Zn a Ni_2Zn . Mají úzkou hysterezní smyčku což značí, že vzniká teplo při magnetování feritu. Magneticky měkké ferity jsou používány na antény, transformátory a elektromagnety. Jako příklad magneticky měkkého feritu lze uvést $\text{MgO}\cdot\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Magneticky tvrdé ferity lze obecně zapsat jako $\text{MeO}\cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$, kde Me je kov – Ba, Sr nebo Pb. Tyto ferity mají širokou hysterezní smyčku narozdíl od měkkých feritů. V technické praxi jsou nazývány jako permanentní magnety. Jako příklad lze uvést $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. [10]

3.1.2 Neoxidová keramika

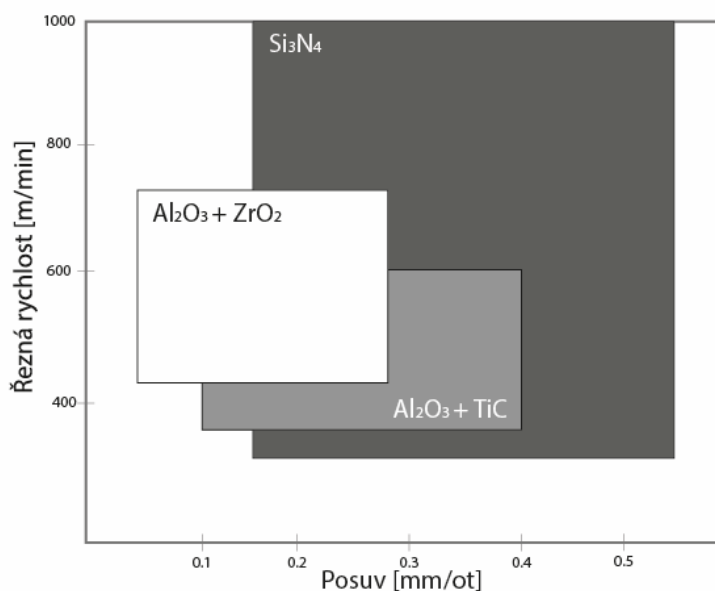
Neoxidová keramika má nižší chemickou odolnost oproti oxidové a při vyšších teplotách dochází k oxidaci. Do této skupiny patří převážně karbidy a nitridy. Typickými zastupiteli neoxidové karbidické keramiky jsou SiC, TiC, B₄C nebo BC. Keramika na bázi karbidu bóru má hexagonální a kubickou formu. Hexagonální dobře odolává teplotním šokům. Kubická forma je extrémně tvrdá a křehká lze ji jen obtížně slinovat. Mezi nitridovou keramiku patří nitrid křemíku nebo nitrid hliníku, ale také sialony. Speciální skupinu tvoří tzv. cermety.

Keramika na bázi SiC

Karbid křemíku je hojně využíván jako materiál pro tepelně namáhané části turbín nebo odporových článků pecí. Má velice vysoký Youngův modul pružnosti (cca 450 GPa), díky kterému má dobrou rozměrovou stálost. Mezi jeho další pozitiva patří vysoká tvrdost (jde o jeden z nejtvrdších keramických materiálů), je odolný proti korozi i abrazi. V neposlední řadě jde o velmi lehký materiál, jehož hustota je 3,21 g·cm⁻³. Všechny tyto vlastnosti ho předurčují k použití jako konstrukční materiál.

Nitridová keramika

Neoxidová nitridová keramika se v současnosti používá převážně jako materiál na řezné nástroje. Nejběžnějším materiálem je Si₃N₄, který lze podle složení rozdělit do několika skupin: Nitrid křemíku s přísadami MgO, Y₂O₃ nebo jinými oxidickými přísadami, kdy vzniká tzv. sialon. Dále nitrid křemíku s přísadou TiN a nitrid křemíku zpevněný whiskery (tenká vlákna SiC), které zlepšují řezné vlastnosti keramiky. Oproti oxidické keramice je velkou výhodou oxidické nitridové keramiky její vyšší houževnatost, pevnost v ohybu, tvrdost a odolnost proti oxidaci. Naopak odolnost proti opotřebení je nižší. Rozsah použití nitridové řezné keramiky je možné pozorovat na Obrázku 4. [11] Je zřejmé, že volba nitridové keramiky jako řezného nástroje má určitou výhodu nejen v oblasti řezné rychlosti.



Obrázek 4 Rozsah použití nitridové řezné keramiky [11]

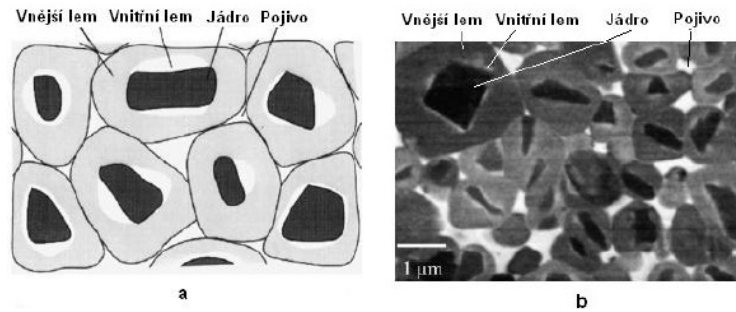
Sialony

Sialony patří do specifické skupiny keramických kompozitů na bázi křemíku, hliníku, kyslíku a dusíku a existují ve více formách. [10] Skládají se z minimálně tří fází – α , β a amorfní nebo jen částečně krystalické fáze. α -fáze je tvrdá, zatímco β -fáze má vysokou hodnotu houževnatosti, což se využívá

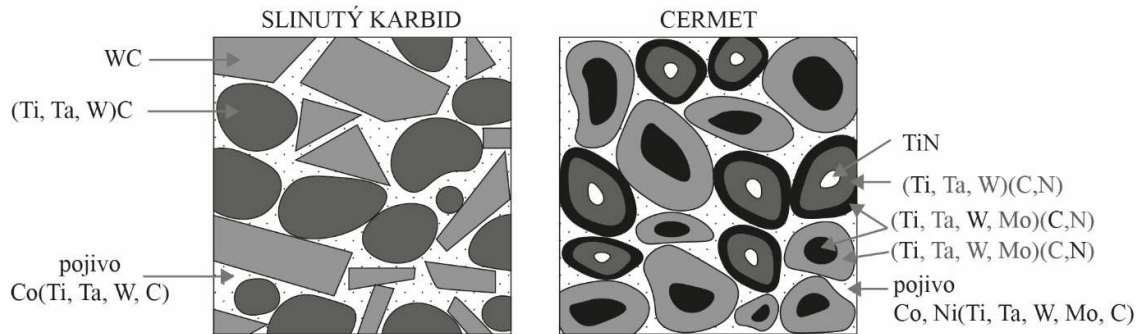
například u řezných nástrojů obráběcích aplikací. U těchto aplikací platí, že na povrchu součásti je vyšší podíl α -fáze než v jádru. Dostáváme tak houževnaté jádro, které je obklopené tvrdým povrchem. [2]

Cermety

Označení Cermet je složeninou dvou slov „ceramics“ a „metal“ a jde o slinutý karbid, který obsahuje částice titanu o vysoké tvrdosti. Obecně lze říci, že se cermety skládají z karbonitridů Ti, sekundárních fází na bázi Ti, Nb nebo W a pojiva, které je bohaté na Co nebo Ni. [10] Typická struktura sialonu je vyobrazena na Obrázku 5. [12] Rozdíly v mikrostruktuře cermetu a slinutého karbidu jsou na Obrázku 6. [13]



Obrázek 5 Typická mikrostruktura cermetu a) schematicky b) pod mikroskopem [12]



Obrázek 6 Schematické rozdíly v mikrostruktuře cermetu a slinutého karbidu [13]

Jednotlivé složky obsažené v cermetech mají různé vlivy na výsledné vlastnosti. Například TiN stabilizuje růst zrn, Co nebo Ni zvyšují houževnatost a TiC zlepšuje tvrdost. Karbidy Ta a Nb zvyšují stálost za vysokých teplot a odolnost proti teplotním šokům. [14]

3.1.3 Silikátová keramika

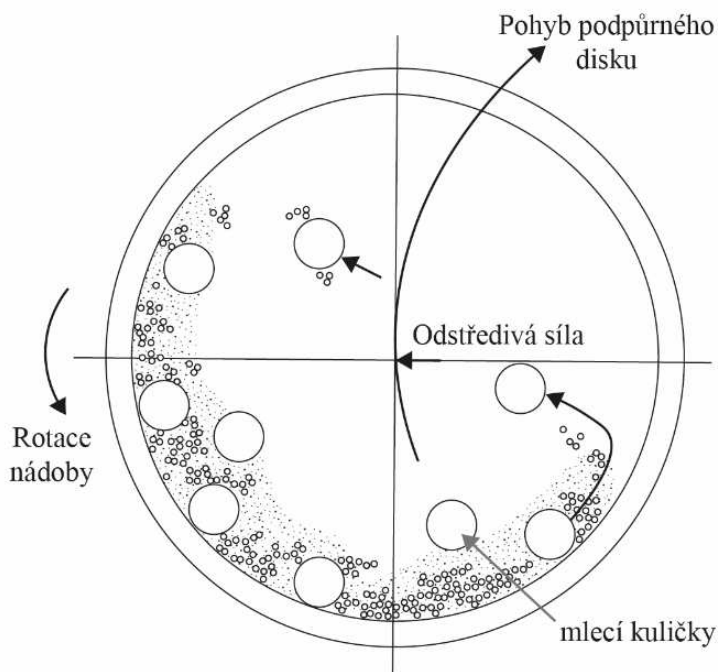
Mezi silikátové keramické materiály se řadí Steatity (silikáty hořčíku), kordieritová keramika (cyklosilikáty bohaté na Al), Mullity (sloučeniny Al_2O_3 a SiO_2), ale také porcelány neboli alkalické silikáty hliníku. Tento typ keramiky nachází své využití hlavně v elektrotechnických aplikacích jako například izolace v pojistkách a termostatech, dále také jako nosiče katalyzátorů, komponenty pro osvětlení vozidel nebo brusné prostředky. [2]

3.2 Technologie přípravy

Fyzikální vlastnosti nejen keramik, ale i všech ostatních materiálů, jsou velmi citlivé na mikrostrukturu. Vývoj mikrostruktury při zpracování je silně ovlivněn všemi technologickými kroky, mezi které patří u výroby pokročilých keramických materiálů: zpracování surového prášku, přidavek aditiv, tvarování polotovarů a slinovací proces. Mezi nejčastěji používané metody zpracování keramických prášků patří například přesívání nebo mletí v planetárních nebo kulových mlýnech. Mezi méně časté metody patří ultrazvukové mísení nebo povrchová modifikace pomocí účinků plazmatu. Vyráběné prášky jsou většinou silně aglomerované, popřípadě částice mohou mít nežádoucí tvar. Z tohoto důvodu je obvyklé prášky před slinováním náležitě upravit. Modifikace povrchu práškových materiálů je obecně spojena se zmenšením průměrné velikosti částic a úpravou jejich distribuce, dále pak s rozrušováním aglomerátů a stabilizací částic při tvorbě suspenze.

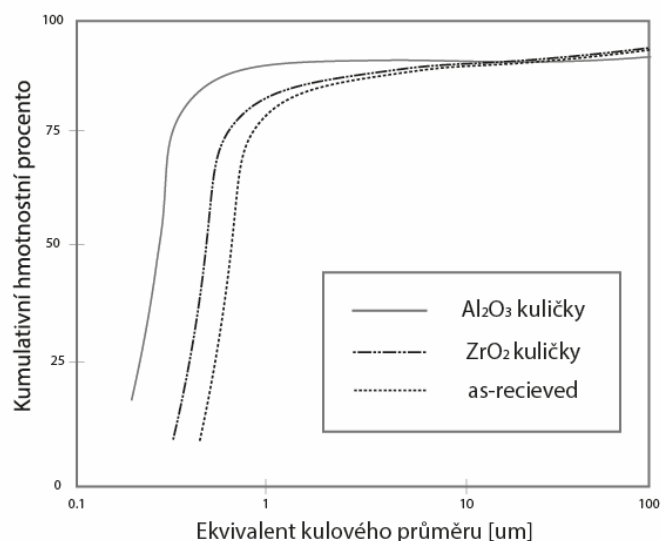
3.2.1 Kulové mletí (Ball Milling)

Mletí na kulovém mlýnu, jehož schéma je možné vidět na Obrázku 7, je typický komerčně často využívaný způsob přípravy práškových materiálů díky své jednoduchosti a nízkým provozním nákladům. Hlavní nevýhodou tohoto procesu je nicméně možnost kontaminace prášků materiálem mlecího média a dalšími nečistotami. Tento fakt má významný dopad na rychlost zhutňování a aktivační energii slinování. [15]



Obrázek 7 Schéma kulového mlýnu [15]

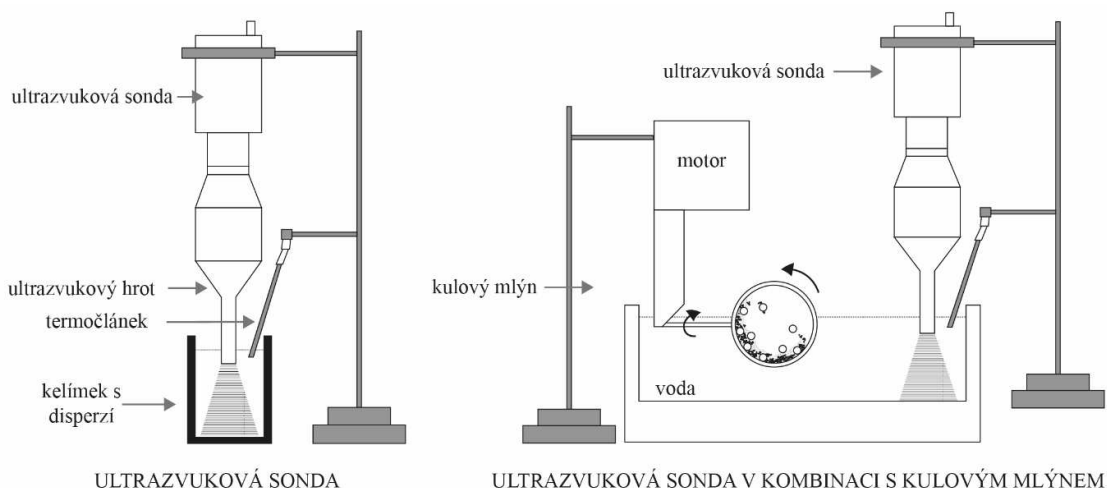
Vliv kulového mletí a distribuce velikosti částic na chování materiálu během slinování a vývoj mikrostruktury je popsán v článku [15]. Mletí s různými médii má vliv na distribuci velikosti částic. Obrázek 8 [15] ukazuje srovnání distribuce velikosti částic po rozemletí prášků v různých médiích.



Obrázek 8 Distribuce velikosti částic při mletí v různých médiích [15]

3.2.2 Ultrazvukové opracování

Obrázek 9 znázorňuje schéma ultrazvukové jednotky, která slouží k ultrazvukové dispergaci suspence. [16] Pokud je energie ultrazvuku aplikována na kapalinu, dochází k indukci vysokotlakých vln, které generují tvorbu kavit. Kavity následně implodují a tvoří se rázové vlny, které erodují povrch. Pokud bychom tento efekt vztáhli na keramiku, dochází k rozptýlení částic a k deaglomeraci. [17] Další možností je využití ultrazvuku během mlecího procesu. Obrázek 9 [17] také schematicky znázorňuje kombinaci kulového mletí za současného využití ultrazvuku.



Obrázek 9 Schéma ultrazvukové jednotky a jednotky složené z ultrazvukové sondy a kulového mlýnu [17]

3.2.3 Povrchová modifikace plazmatem

Modifikace povrchu pomocí účinků plazmatu, a to bez použití rozpouštědel je využívána v technické praxi hlavně u polymerních materiálů. Pomocí plazmového leptání lze například zvyšovat drsnost povrchu materiálu vlivem tvorby reaktivních atomů nebo iontů v plazmatickém výboji. Ionty jsou urychlovány směrem k substrátu a jsou schopny vytvářet na povrchu strukturní změny. Modifikace povrchu materiálu v plazmatu má využití také v obalovém průmyslu, optice, mikroelektronice nebo v biomedicině. Tato metoda má minimální vliv na degradaci materiálu, přičemž důsledky plazmatické aktivace materiálu jsou silně ovlivněny použitým nosným plynem (He, Ne, Ar, vzduch), ale také expozičním časem popřípadě vlhkostí. [18]

V laboratořích lze plazma generovat pomocí působení elektromagnetického pole na plyn. Tímto způsobem dochází k urychlování elektronů a růstu jejich kinetické energie. Srážky urychlených elektronů vedou k uvolňování dalších elektronů vlivem ionizace částic. Tento efekt vede k vytvoření kvazineutrálního elektronového plynu, ve kterém jsou obsaženy také ionty a neutrální částice. [19] Ionty poté bombardují povrch materiálu což vede k vyražení atomů z povrchu a k jeho následné modifikaci.

Modifikace plazmatem může být také aplikována na keramické prášky, ze kterých jsou následně vyrobeny tělesa pomocí slinování. Plazmatické opracování funguje na stejném principu jako v případě aktivace povrchu polymerů, při které dochází k tvorbě aktivních funkčních skupin na povrchu.

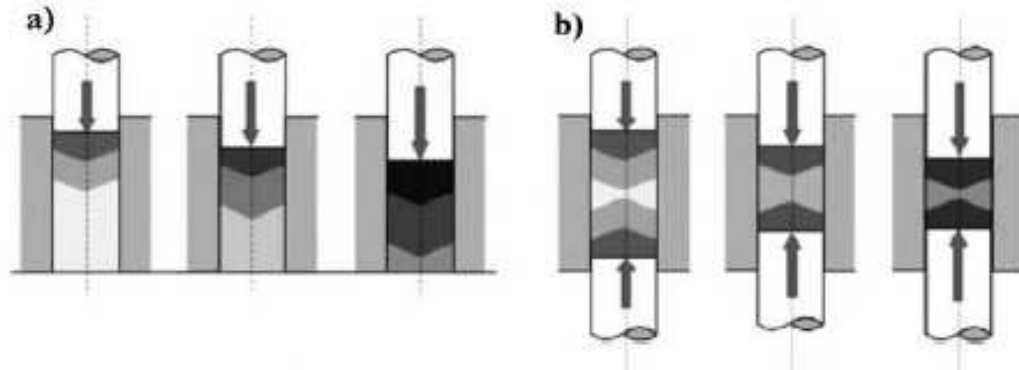
3.3 Tvarování prášků

Proces tvarování prášků, zařazený do technologie výroby pokročilé keramiky, slouží ke zhuštění prášku do tvaru budoucího výrobku. Technologie tvarování lze rozdělit do několika kategorií: suché lisování, licí techniky a plastické tváření. [20] Lisování se nejčastěji používá při výrobě součástek pro elektrotechnický průmysl, ložiska nebo brusné nástroje. Licí techniky se řadí mezi mokré metody, pro které je zapotřebí vytvořit vhodnou suspenzi. [21] Plastické tváření je používáno převážně u polymerních materiálů, ale i při výrobě pokročilé keramiky nachází své uplatnění například při výrobě malých, velkosériových nebo tvarově složitých dílů. Používají se přitom organická pojiva, která zajišťují požadovanou viskozitu. [22]

3.3.1 Suché tvarování

Jednoosé lisování

Jednoosé lisování patří mezi suché mechanické metody zpracovávání prášků. Jde o nejrozšířenější způsob, který využívá tlaku pístu v jedné ose a tím dochází ke zhuštění prášku do keramického polotovaru (tzv. green body). Tyto lisovací metody umožňují velmi rychlou a jednoduchou výrobu tvarů s přesnými rozměry, což ale přináší řadu nevýhod. Například aplikovaný tlak, použitý při jednoosém lisování, není ve všech částech vzorku stejný. Rozdíly v tlacích pak způsobují rozdílné hodnoty hustoty v jednotlivých částech vzorku a v důsledku toho pak může docházet k nadměrnému smrštění nebo vzniku velkého množství pórů. Eliminovat tyto nedostatky lze například přidáním pojiv, nebo použitím tzv. oboustranného lisu. [23, 24] Porovnání jednoosého a dvouosého lisování je na Obrázku 10. [25]

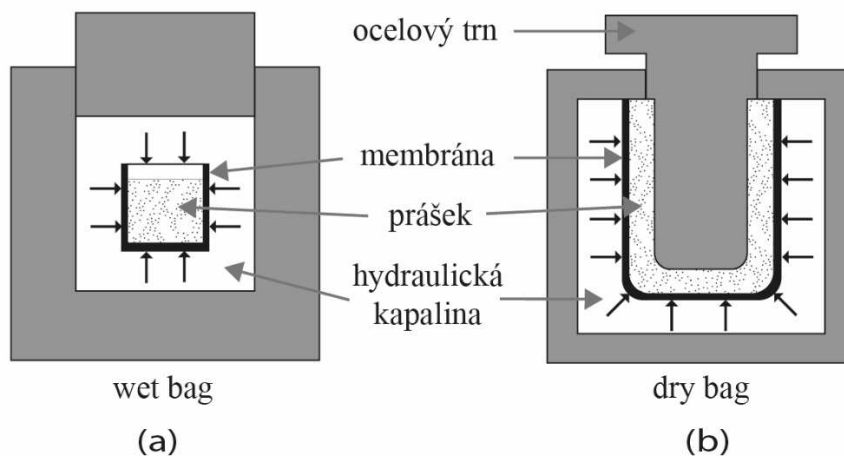


Obrázek 10 Jednoosé lisování a) jednostranné b) oboustranné [25]

Izostatické lisování za studena (CIP)

Izostatické lisování je metoda využívající pryžový vak pro tvarování keramických prášků za současného působení hydrostatického tlaku. Izostatické lisování za studena můžeme rozdělit na metodu, která využívá mokrého vaku (wet bag) a na metodu se suchým vakem (dry bag). [24] Při použití mokrého vaku je prášek v pryžové formě obklopen hydraulickou kapalinou a lisován za pomoci hydraulického tlaku. U suchého vaku je pryžová membrána přichycena k formovací tlakové nádobě, přičemž lisovaný prášek se nachází mezi pryžovou membránou a tuhým jádrem. [23] Porovnání jednotlivých metod izostatického lisování je zobrazen na Obrázku 11.

ZA STUDENA



Obrázek 11 Izostatické lisování za studena

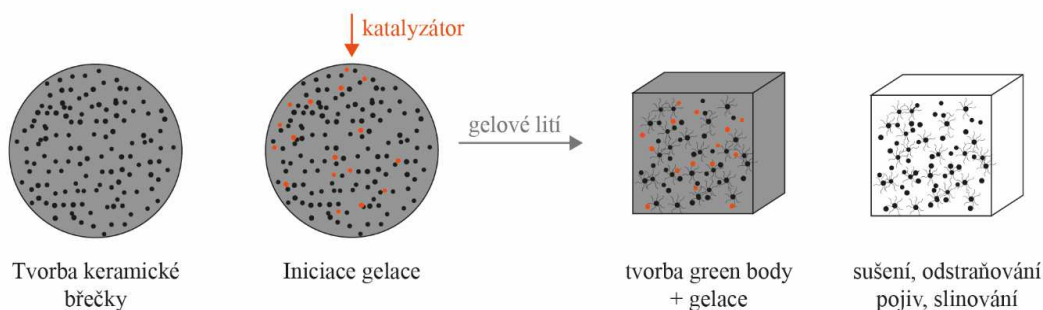
3.3.2 Mokré tvarování

Všechny licí techniky jsou založeny na principu vytvoření keramické suspenze, což je směs keramického prášku s nosným médiem a dalšími přísadami jako například pojivo nebo disperzant. Jako médium se nejčastěji používá voda nebo alkohol. [26] Mezi tyto techniky se nejčastěji řadí tlakové, resp. suspenzní lití nebo gelové lití. Všechny metody jsou podrobněji popsány níže.

Gelové lití (*Gel casting*)

Metoda gelového lití je založena na tvorbě pevné polymerní sítě v důsledku polymeračních reakcí. Polymerní síť slouží k tomu, aby keramické částice držely při sobě, přičemž se využívají organické polymerní monomery (například akrylamid) jako pojivo v suspenzích keramického prášku. Principem gelového lití, jehož schéma je vyobrazeno na Obrázku 12 [27], je v první řadě tvorba keramické břečky smícháním keramických prášků, organických pojiv a dispergujícího činidla (například voda). Keramická břečka je poté odlévána a následuje proces gelace, resp. tvorba polymerní sítě. Samotná gelace je iniciována po přidání iniciátoru, který způsobí polymeraci monomerů. Jako poslední následuje sušení a odstraňování pojiv. [28]

Gelové lití bylo prozatím úspěšně aplikováno například na Al_2O_3 , Si_3N_4 nebo sialony. [28] Tato metoda má řadu výhod, mezi které můžeme zařadit například schopnost vytvořit i tvarově velmi složité součásti nebo nízké riziko vzniku trhlin, jelikož suspenze obsahují malý podíl organických přísad. Další výhodou je například homogenita v celém objemu výrobku.

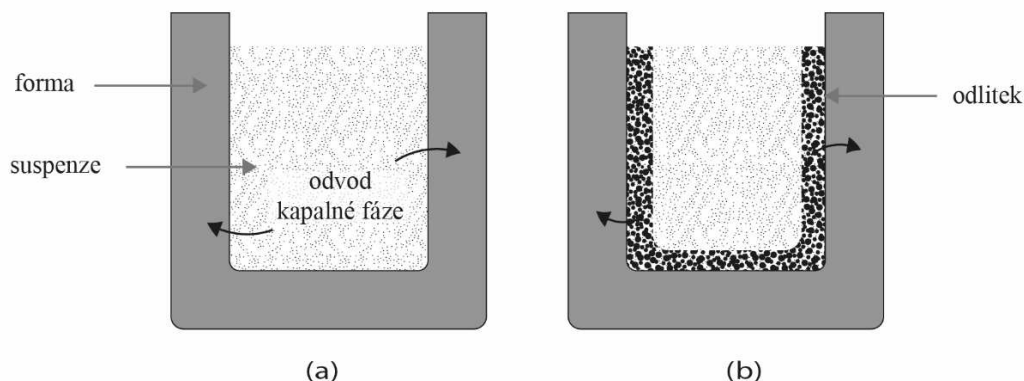


Obrázek 12 Princip gelace [27]

Suspenzní lití

Suspenzní lití je metoda, která využívá odvodu kapalně fáze ze suspenzí prostřednictvím polopropustných stěn jako je například sádra nebo porézní polymer. Tato metoda je někdy také nazývána jako tlakové lití nebo slip casting. [3]

Sádrové nebo polymerní formy, do kterých je suspenze odlévána jsou mikroporézní a mají tvar výsledného produktu. Důvodem porozity formy je důležitost odvodu kapalně fáze ze suspenze, aby mohlo snáze dojít k vytvoření konsolidované vrstvy keramického materiálu na stěnách formy. Jakmile je vytvořena dostatečně silná vrstva produktu na povrchu formy, přebytek suspenze je odstraněn a forma s odlitkem se nechá důkladně vyschnout. [23, 26] Schéma suspenzního odlévání je znázorněno na Obrázku 13. [23]



Obrázek 13 Schéma suspenzního lití [23]

Stabilita suspenzí je ovlivněna jednak termodynamickými faktory, ale i kinetickými. Mezi termodynamické činitele ovlivňující stabilitu můžeme zařadit například elektrostatickou stabilizaci. Naopak z kinetického hlediska lze stabilitu suspenze zvýšit pomocí navýšení viskozity suspenzního prostředí čímž se zpomalí agregace a sedimentace částic. [29] Stabilizace suspenzí může probíhat prostřednictvím Van der Waalsových, elektrostatických, sterických nebo depletických (resp. strukturních) sil, přičemž celková interakční energie suspenze (V_{celk}) může být popsána pomocí následující rovnice [30]:

$$V_{celk} = V_{vdW} + V_e + V_{ster} + V_{dep}, \quad (1)$$

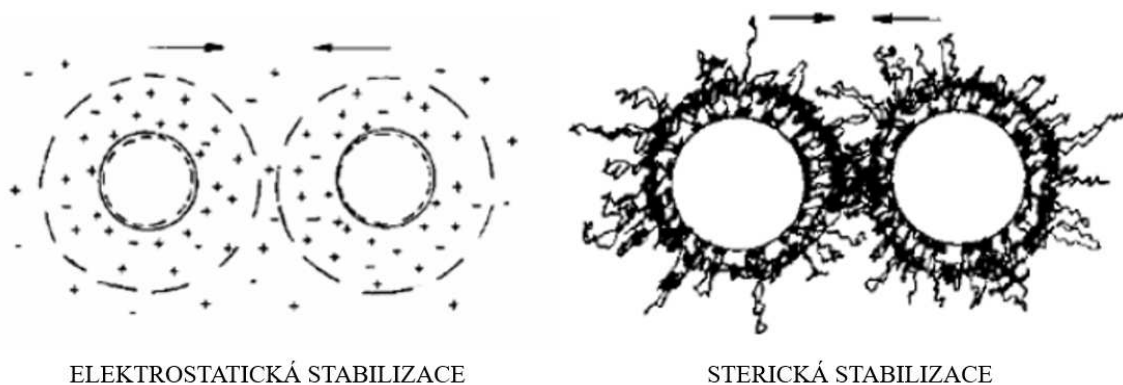
kde V_{vdW} je přitažlivá energie Van der Waalsových sil,

V_e je odpuzivá elektrostatická síla,

V_{ster} je odpuzivá sterická síla a

V_{dep} je příspěvek strukturní síly.

Elektrostatická stabilizace funguje na principu odpuzování částic vlivem tvorby elektrické dvojvrstvy kolem částic, jak je zobrazeno na Obrázku 14 [31]. Pro vyjádření hodnoty V_e je nutné použít analytickou aproximaci, jelikož přesná analytická hodnota neexistuje. [30] V případě sterické stabilizace je její popis znázorňován prostřednictvím polymerních řetězců, které jsou absorbovány na povrch částic a současně mezi nimi dochází k vzájemnému působení. Tyto řetězce nenesou žádný náboj. V určitých případech (například u polymerů s karboxylovou nebo sulfonovou funkční skupinou) může docházet také k elektrosterické stabilizaci, která zahrnuje elektrostatickou i sterickou stabilizaci dohromady.

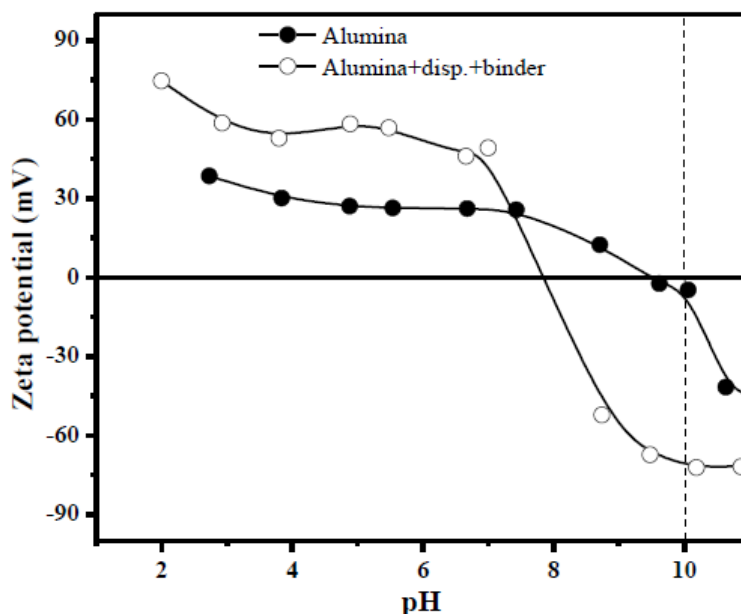


Obrázek 14 Princip elektrostatické a sterické stabilizace [31]

Pokud jsou částice menší než 1 μm , pak má významný účinek Brownův pohyb. U větších částic je naopak významnější gravitace, jelikož rozdíl v hustotě disperzní a spojité fáze je výraznější. Pokud je poměr gravitační a Brownovy síly větší než jedna, lze očekávat, že suspenze bude sedimentovat. Je-li tento poměr menší než jedna, systém bude stabilní. U tohoto předpokladu se ale nepočítá s interakcí mezi částicemi v důsledku srážek způsobených Brownovým pohybem a následném shlukování částic. [29]

Pokud částice nemají dostatečnou energii na překonání energetické bariéry, nedochází k jejich přitahování, ale odpuzují se. Velikost energetické bariéry lze vyjádřit pomocí tzv. Zeta potenciálu, který představuje velikost potenciálu mezi částicí a sdruženou dvojvrstvou obklopenou rozpouštědlem.

[32, 33] Jestliže bude zeta potenciál všech částic vysoký (kladný, anebo záporný), částice se shlukovat nebudou. Naopak pokud bude mít nízké hodnoty, bude docházet ke shlukování částic. Obecně se jako stabilní částice označují ty, které mají hodnotu zeta potenciálu mimo interval $<-30; +30>$ mV. Závisí ale také na vlastnostech samotných částic. [32, 34, 35, 36] Obecně Zeta potenciál určuje stabilitu suspenzí vůči agregaci a odráží ve své hodnotě náboj povrchu částice. Mezi faktory, které nejvíce ovlivňují Zeta potenciál patří pH, ale také například vodivost disperzního prostředí nebo změna koncentrace disperzní fáze. Obrázek 15 [37] ukazuje typický průběh Zeta potenciálu na pH prostředí.



Obrázek 15 Závislost Zeta potenciálu na pH prostředí [37]

Abychom získali keramickou suspenzi s vysokým obsahem pevné fáze, která může být následně úspěšně zpracovávána, musíme dosáhnout relativně nízké viskozity a zároveň suspenze musí být stabilní. Nízký podíl disperzantu vede k nedostatečnému stupni disperzity (ne všechny částice jsou rozdispergovány) zatímco vysoký podíl způsobí vyčerpání flokulace. V obou případech aglomeráty zvyšují stupeň viskozity. S rostoucím obsahem dispergujícího činidla (do 2.2 wt %) viskozita klesá. Pokud je obsah disperzantu větší, než 2.2 wt % [15] viskozita roste. Dobře rozdispergovaná suspenze znamená pomalejší sedimentaci, což vede k vysoké hustotě sedimentu. [38]

Elektroforetická depozice

Elektroforetická depozice je dvoustupňový proces, při kterém v první fázi dochází k migraci částic pod vlivem působení elektrického pole. V druhé fázi se migrující částice usazují na elektrodu a vytváří tak deponovanou vrstvu o určité tloušťce. Schéma EPD je znázorněno na Obrázku 16. [39, 40] V závislosti na tom, na které elektrodě depozice proběhne se EPD dělí na dva typy: katodová elektroforetická depozice a anodická elektroforetická depozice. V případě katodové EPD depozice nastává na katodě, přičemž částice musí být nabitě kladně. Naopak pokud jsou částice nabitě záporně, deponují se na anodu a dochází k anodické EPD. Jev EPD může probíhat jak při konstantním napětí, tak i při konstantním proudu. Pokud probíhá při konstantním napětí, potenciál mezi elektrodami je také konstantní a s rostoucí deponovanou vrstvou dochází ke zvyšování elektrického odporu a ke snižování proudu, jelikož roste tloušťka deponované vrstvy, která se chová jako rezistor. V důsledku toho potenciál, který indukuje elektroforézu (migraci částic v důsledku elektrického pole) klesá a tím se

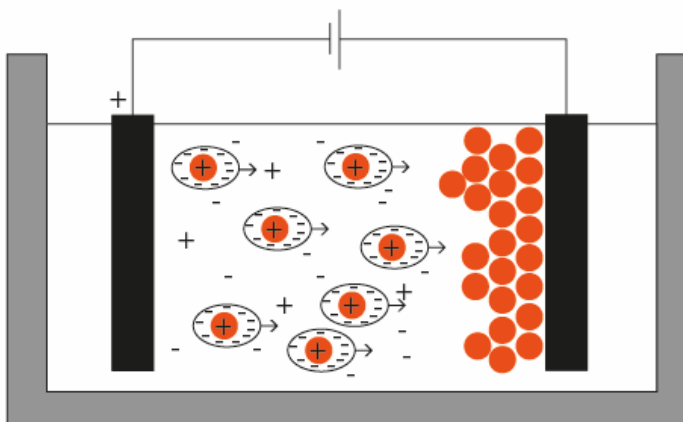
snižuje i mobilita částic. V případě EPD za konstantního proudu ke snižování rychlosti depozice nedochází, jelikož je intenzita elektrického pole stále konstantní. [41]

Základním mechanismem EPD je Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) teorie, která popisuje elektrostatickou stabilitu koloidů, silové působení mezi dvěma nabitými povrchy, které mezi sebou interagují prostřednictvím tekutého media. Podle DLVO teorie je energie mezi těmito povrchy rovna sumě přitažlivých a odpuzivých sil, kterou popisuje rovnice (2):

$$v_T = v_A + v_R, \quad (2)$$

kde v_R značí odpuzivou sílu, resp. sílu elektrické dvojvrstvy a v_A je přitažlivá síla. [42]

Pokud je $v_R > v_A$, suspenze je stabilní. Naopak pokud je $v_R < v_A$, dochází ke koagulaci částic. [43] Koagulace je ireverzibilní děj, při kterém jsou částice koloidní soustavy spojeny vlivem silných přitažlivých sil. Vzniklý útvar je označován jako koagulát. Opakem je děj nazývaný jako flokulace, při kterém vznikají tzv. flokuláty. Tento děj je reverzibilní, jelikož jsou přitažlivé síly velmi malé. Souhrnně lze jev flokulace a koagulace označit jako agregace, produkty pak jako agregáty. [44]



Obrázek 16 Popis elektroforetické depozice [39, 40]

Faktory ovlivňující EPD můžeme posuzovat jednak z hlediska suspenze, ale také z hlediska samotného procesu. Mezi parametry, které se vztahují k suspenzi patří velikost částic, dielektrická konstanta a elektrická vodivost roztoku, viskozita a stabilita suspenze a zeta potenciál. Mezi parametry, které ovlivňují EPD prostřednictvím samotného procesu, patří například depoziční čas, aplikované napětí, materiál elektrody nebo koncentrace prášku v suspenzi. [45, 46, 47]

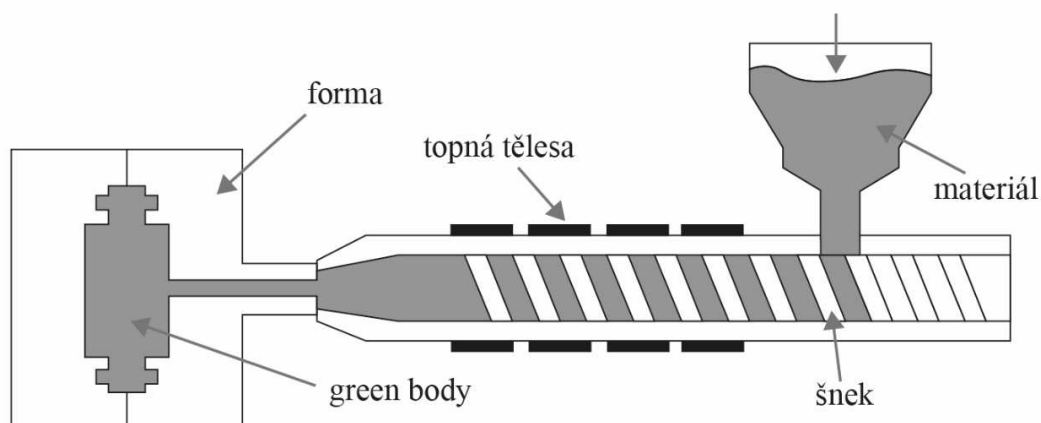
Obecně je pro EPD nejvýhodnější, pokud není dielektrická konstanta ani příliš nízká ani příliš vysoká. Pokud by byla příliš nízká, energie na disociaci povrchových skupin bude malá a k depozici nedojde. Při příliš vysoké hodnotě dielektrické konstanty bude mobilita částic nízká a k depozici také nedojde. Elektrická vodivost roztoku by se také měla pohybovat v neutrálních hodnotách. Pokud by byla příliš vysoká, částice by vykazovaly nízký pohyb. Naopak roztoky s nízkou vodivostí způsobují nabíjení částic, což narušuje stabilitu suspenze. Z hlediska viskozity je pro EPD výhodné, aby měl systém nízkou viskozitu. [48] Pro EPD jsou vhodné stabilní suspenze, jelikož částice v takovýchto suspenzích nemají tendenci flokulovat a jsou spojovány silnými vazbami. Pokud hovoříme o nestabilní suspenzi, částice se velmi rychle usazují na dno nádoby a na elektrodách se tvoří depozit se slabými vazbami mezi částicemi. Takto vytvořený depozit je nestabilní krátkotrvající. K určení stability roztoku se ve většině

případů používá tzv. Zeta potenciál. [40, 46] Kromě toho, že se pomocí něj určuje stabilita suspenzí, ovlivňuje také rychlost a směr pohybu částic při EPD a určuje hustotu green body. [46]

Napětí, které je při EPD použito přímo ovlivňuje množství deponovaných částic. S rostoucím napětím roste hmotnost depozitu i rychlost depozice nicméně vyšší napětí může ovlivnit homogenitu deponované vrstvy. Podle Basu [45] jsou vrstvy ZrO_2 (dopovaný 8 mol% Y_2O_3) deponované při 25–100 V cm^{-1} více homogenní než vrstvy připravované při vyšších intenzitách elektrického pole.

3.3.3 Plastické tváření

Mezi metody plastického tváření pokročilých keramických materiálů se řadí injekční vstřikování, jehož podstata vychází ze vstřikování taveniny polymerů v plastifikářském průmyslu. Stejně jako u plastů je i keramický materiál, resp. keramická suspenze s příměsí natavených termoplastických polymerů nebo vosků, vstřikován do formy, ze které je následně výrobek po ztuhnutí vyjmut ve formě green body. [21] Obecné schéma zařízení pro injekční vstřikování je na Obrázku 17. [49]



Obrázek 17 Schéma zařízení pro injekční vstřikování [49]

Injekční vstřikování je metoda vhodná pro velkosériovou výrobu. Pomocí této metody lze vyrábět i tvarově velmi složité součásti. Nevýhodou je nutnost vysokého vstupního kapitálu na pořízení zařízení, nicméně následná výroba patří mezi levnější procesy z hlediska technologického zpracování keramických materiálů i když se jedná o náročný technologický proces. [21] Při výrobě jednodušších tvarů jako jsou například tyče nebo trubky, se využívá proces vytlačování, jehož technologický postup je podobný injekčnímu vstřikování. Rozdíl spočívá v tom, že samotná suspenze je protlačována ze šneku skrze otvor s definovanou geometrií.

3.4 Plazma

Plazma je směs elektronů, iontů a neutrálních částic, které tvoří ionizovaný plyn. Současná definice plazmatu zní “Plazma je kvazineutrální směs nabitých a neutrálních částic, která vykazuje kolektivní chování”. [50]

Jako kolektivní chování je označováno takové chování částic, při kterém částice v ionizovaném plynu ovlivňují nejen nejbližší sousedy, ale i ty vzdálenější. [51] Abychom mohli ionizovaný plyn označit jako plazma, musí být splněny 3 podmínky: [52]

1. Rozměr systému musí být mnohonásobně větší, než λ_D , kde λ_D je Debeyova délka, která popisuje tloušťku elektrické dvojvrstvy s potenciálovým spádem. Debeyova délka je závislá na teplotě elektronů a jejich koncentraci, resp. elektronové hustotě.
2. V Debeyově sféře musí být dostatečné množství částic
3. $\omega_p \cdot \tau > 1$, kde ω_p je plazmová frekvence (tlumené harmonické kmity v plazmatu způsobené lokálními poruchami) a τ je střední doba mezi srážkami s neutrálními atomy. [53]

Prakticky celý vesmír je složen z plazmatu, kdežto na Zemi se v přírodní formě vyskytuje pouze ve formě blesků. Mezi syntetické plazma pak řadíme například lasery, termionové reakce [54], přístroje pro povrchové úpravy materiálů, jako je například aktivace povrchu, plazmatické leptání nebo tvorba funkčních skupin. [55] Syntetické plazma se od přírodního plazmatu liší hlavně teplotou, hustotou nabitých částic, silou magnetického pole atd. Plasma lze rozdělit podle stavu na rovnovážné (vysokoteplotní) a nerovnovážné (nizkoteplotní). Teplota elektronů v plazmatu se může pohybovat od 5 do 100 tisíc Kelvinů. [56]

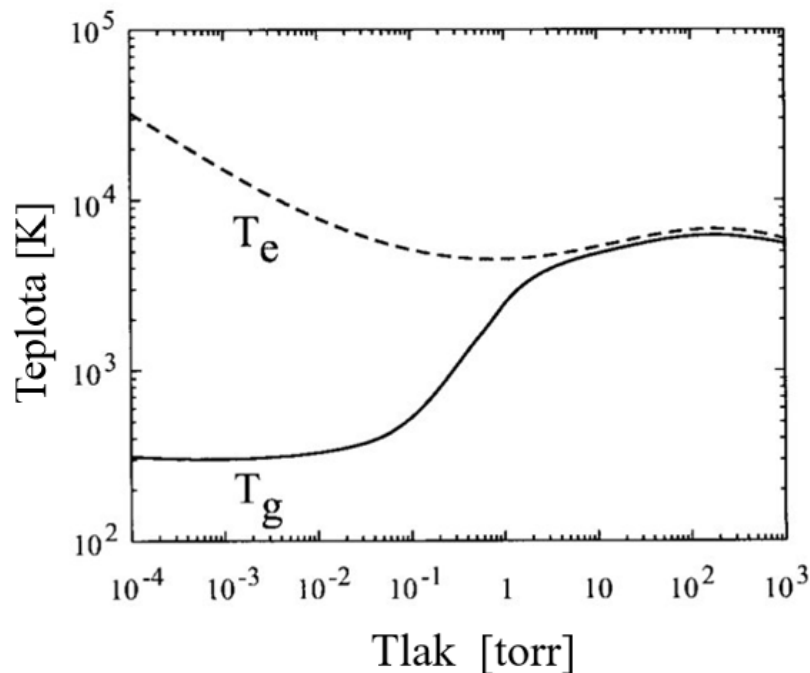
3.4.1 Rozdělení plazmatu

Vysokoteplotní

Vysokoteplotní plazma je plazma, ve kterém se nenachází téměř žádné neutrální atomy. Mluvíme tedy o plně ionizovaném plazmatu, ve kterém mají všechny částice stejnou teplotu kolem 10^5 K [57, 58]. Zdrojem vysokoteplotního plazmatu je nejčastěji doutnavý výboj (glow discharge).

Nizkoteplotní

Nizkoteplotní neboli neizotermické plazma je takové plazma, ve kterém je teplota iontů a neutrálních těžkých částic daleko nižší než teplota elektronů, což umožňuje nizkoteplotnímu plazmatu existovat i za pokojové teploty. Graf popisující tuto skutečnost je na Obrázku 18 [59].



Obrázek 18 Schématické znázornění teploty elektronů (T_e) a teploty plynu (T_g) jako funkce tlaku v plazmatickém výboji [59]

Veškeré procesy, které v nízkoteplotním plazmatu probíhají nejsou ovlivněny celkovou teplotou plynu, ale jen teplotou elektronů. Mezi technologické postupy, při kterých se využívá účinků nízkoteplotního plazmatu patří například plasmové nástřiky. Dalším technologickým postupem je plasmové leptání, což je reakce, která vede k tvorbě těkavých sloučenin na povrchu. Mezi plasmové modifikace patří také PVD povlakování pomocí napařování a naprašování včetně magnetronového. Zdrojem nízkoteplotního plazmatu je nejčastěji korónový výboj.

Nízkoteplotní plazma je částečně ionizované plazma, [52] přičemž stupeň ionizace je poměr mezi počtem ionizovaných částic ku počtu všech přítomných částic. [60] S rostoucí teplotou se stupeň ionizace zvyšuje a o úplně ionizovaném plazmatu, kdy je stupeň ionizace roven jedné, můžeme uvažovat například pokud mluvíme o hvězdách. [61]

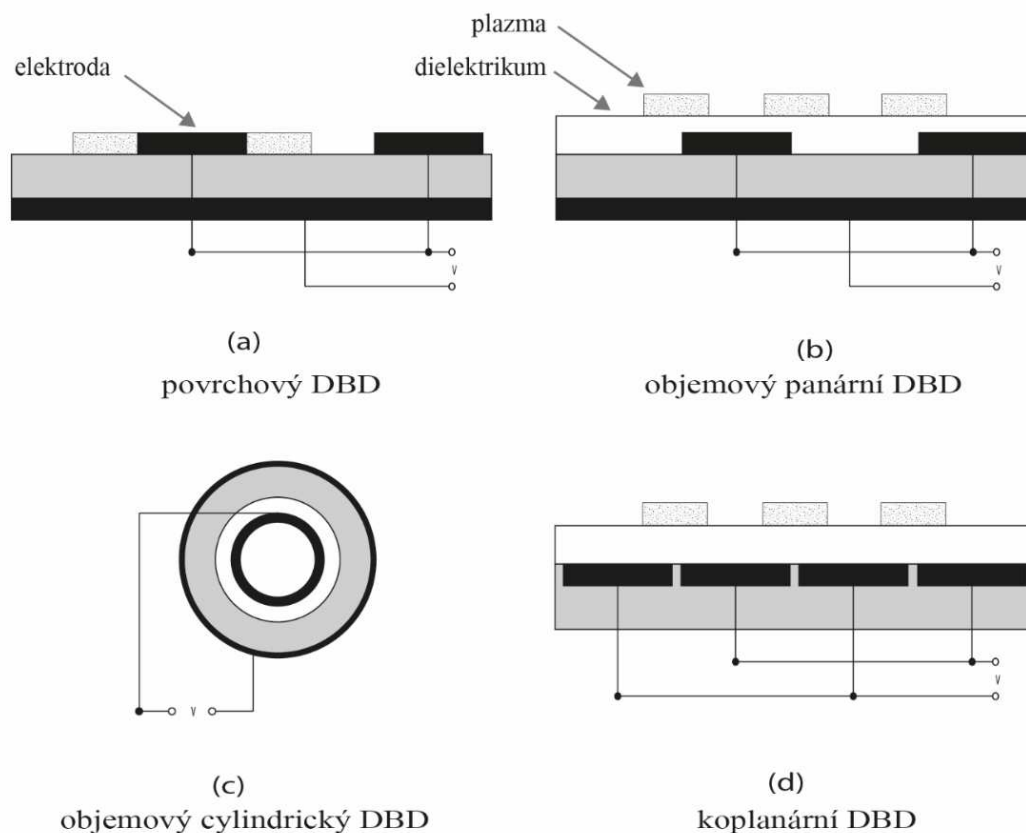
3.4.2 Technologie vzniku plazmatu

Nízkoteplotní i vysokoteplotní plazma vzniká podobnou technologií, jejímž základem jsou dvě elektrody s vhodným médiem mezi nimi. Jako médium, resp. nosný plyn, se nejčastěji využívá vzduch, dusík nebo vzácné plyny jako např. argon. Při potenciálovém rozdílu mezi elektrodami a dosažení kritického napětí dojde mezi elektrodami k tvorbě výboje o vysokém napětí a malém proudu, který výbojem protéká.

V souvislosti s povrchovými úpravami materiálů se používá slabě ionizované plazma, kde je stupeň ionizace 10^{-7} – 10^{-4} . [54] Mezi nejběžnější zdroje nízkoteplotního plazmatu v praxi patří dielektrický bariérový výboj (Dielectric Barrier Discharge, DBD). DBD probíhá mezi dvěma kovovými elektrodami, z nichž alespoň jedna musí být pokryta dielektrikem. Tento výboj budí nízkoteplotní plazma, které trvá řádově desítky ns a v jeho průběhu se na povrchu bariéry ukládá náboj. Přenos náboje způsobí, že se okolní elektrické pole zmenšuje a výboj zaniká. Elektrony pak generují nabitě částice a radikály a určují tím výsledné vlastnosti vhodné pro plazmatické opracování. [50, 62] Vlastnosti jednotlivých bariérových výbojů závisí především na složení plynu, konfiguraci elektrod, frekvenci zdroje a amplitudě napětí. [63] Podle konfigurace elektrod dělíme DBD na tři typy – povrchový, objemový a koplanární DBD. Schematicky jsou jednotlivé DBD znázorněny na Obrázku 19. [64, 65]

- povrchový výboj – probíhá za atmosférického tlaku a budí se střídavým napětím, probíhá na povrchu dielektrika
- objemový bariérový výboj – alespoň jedna elektroda musí být pokryta dielektrikem a výboj se dotýká elektrod jen ve dvou bodech, mohou mít planární nebo cylindrické uspořádání
- koplanární výboj – elektrody jsou ve tvaru pásků, mají opačnou polaritu a jsou pokryty dielektrikem [66]

V současnosti se DBD používají výhradně pro úpravu povrchových vrstev materiálů, při kterých dochází ke štěpení chemických vazeb pomocí povrchových radikálů. Toto štěpení má za následek vznik nových druhů vazeb nebo funkčních skupin s vlastnostmi odlišnými od původních, přičemž se objemové vlastnosti materiálu (bulk) nemění. [67]



Obrázek 19 Schémata různých typů difuzních bariérových výbojů

Difuzní koplanární bariérový výboj (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge, DCSBD, koplanární DBD) je speciální typ DBD, který byl vyvinut prof. Černákem a kol. na Ústavu fyzikální elektroniky, Přírodovědecké fakulty MU. Jedná se o univerzální zařízení pro generování nízkoteplotního plazma při frekvenci 15 až 40 kHz, díky kterému můžeme modifikovat povrchy různých rovinných povrchů na makroskopické úrovni. U jemných práškových materiálů ale nastává problém s ionickým větrem (podobný aerodynamickému aktuátoru plazmatu). Ionický vítr na elektrodách způsobuje to, že vzduch proudí kolmo na keramickou destičku a odnáší s sebou částice prášku, které se tak dostanou mimo dosah působení plazma. Řešením je překrytí plazmového panelu nevodivou deskou, takže částice nemohou být unášeny z dosahu působení plazma, a navíc ochranná deska zrovnoměňuje rozložení výboje. [1]

3.4.3 Interakce plazmatu s povrchem

Energie elektronů a iontů v plazmatu je dostatečná k ionizaci neutrálních atomů i k rozštěpení molekul za vzniku reaktivních radikálů a excitovaných stavů, přičemž dochází k lokálnímu zahřívání povrchu. V závislosti na volbě pracovního plynu a příslušných parametrech je plazma schopno jednak mechanického působení prostřednictvím fyzikální ablace a bombardování povrchu, ale také chemické interakce reaktivních radikálů s povrchem. Obecně může plazma interagovat s povrchem a modifikovat jej prostřednictvím ablace, chemického leptání, aktivace, depozice a zesíťování.

Plazmatická ablace

Plazmatická ablace zahrnuje mechanické odstranění povrchových nečistot energetickým bombardováním pomocí elektronů nebo iontů. Ovlivňuje pouze vrstvu kontaminantů a nejvzdálenější vrstvu materiálu substrátu. Nejpoužívanějším plynem je v tomto případě argon z důvodu jeho vysoké ablační účinnosti a chemické inertnosti vůči povrchovému materiálu.

Plazmové leptání

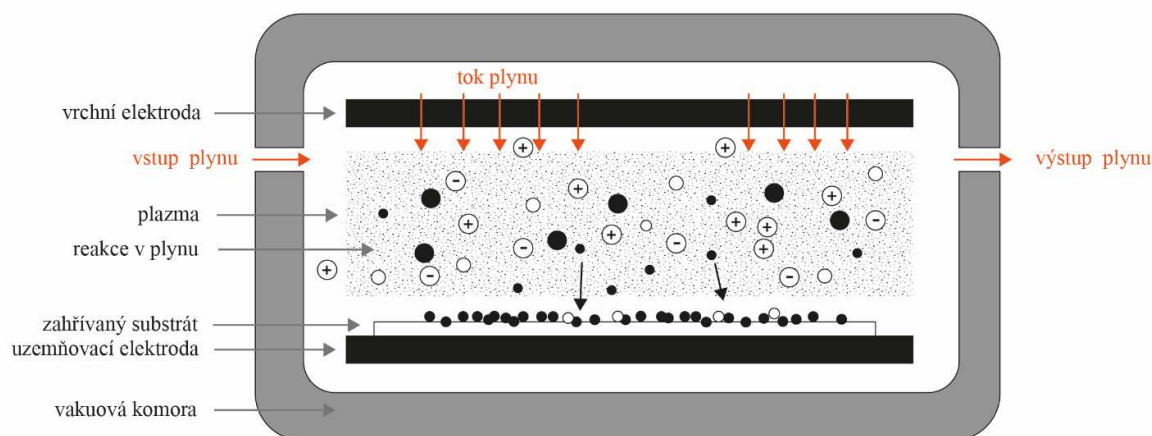
Chemické plazmatické leptání zahrnuje chemickou reakci povrchových organických kontaminantů, popřípadě filmů s vysoce reaktivními volnými radikály. Vznikají těkavé vedlejší produkty, které se následně z povrchu vzorku uvolňují. Tato metoda se využívá při selektivním leptání různých typů materiálů, přičemž je důležitá správná volba pracovního plynu. Kyslík se běžně používá k chemickému leptání a odstraňování organických materiálů z povrchu vzorků.

Plazmatická povrchová aktivace

Plazmatická povrchová aktivace znamená vytvoření aktivních povrchových funkčních skupin za pomoci pracovního plynu jako je například kyslík, vodík, dusík nebo amoniak. Tyto plyny disociují a reagují s povrchem. V případě polymerů štěpí plazma jejich povrchové vazby a nahrazuje je chemickými skupinami (karbonylové, karboxylové, atd.) plazmového plynu. Tato reakce mění smáčivost povrchu, což může výrazně zvýšit povrchovou adhezi a přilnavost.

Plazmatická depozice

Depozice je proces, při kterém dochází k tvorbě tenkého povlaku na povrchu substrátu. Při plazmatické depozici dochází k nanášení monovrstev na povrch materiálu. Mezi metody plazmatické depozice patří PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), která se mimo jiného využívá při nanášení teplotních bariér z yttriem dopovaného oxidu zirkoničitého. [68] Obrázek 20 [69] popisuje plazmové buzení mezi dvěma paralelně uspořádanými elektrodami. Uzemněná elektroda slouží jako podklad pro substrát a současně se využívá pro jeho ohřev. Druhá elektroda je připojena ke zdroji napětí. Schéma na daném obrázku znázorňuje tzv. sprchové schéma s rovnoměrným tokem plynu. Jakmile je na elektrody přivedeno napětí, volné elektrony v komoře jsou urychleny a molekuly plynu jsou disociovány. Vznikající radikály difundují z oblasti plazmatu směrem k substrátu, čímž nastává depozice. Tento proces je nerovnovážný, teplotně závislý a je řízen povrchovou difuzivitou radikálů.



Obrázek 20 Schéma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [69]

Pro nanášení nanostrukturních keramických povlaků se také používá plazmové sprejování. Bylo zjištěno, že povlaky z oxidu zirkoničitého a titanu vykazují vynikající odolnost proti opotřebení, adhezi a mají vysokou pevnost. Tuto technologii plazmového nástřiku dokonce schválilo americké námořnictvo (US Navy) pro povlakování, potvrdilo vynikající vlastnosti povlaků a kvalifikovalo je pro použití na lodních a ponorkových aplikacích. [70] Nevýhodou PECVD je ten, že velmi často jsou v nanášeném depozitu nežádoucí produkty, popřípadě zbytky plynů. Nicméně tato nevýhoda může být v určitých případech také výhodou, jelikož například vodík obsažený v křemíku zvyšuje optoelektrické vlastnosti solárních článků.

Zesíťení

Zesíťení (Cross Linking) je navázání a propojení molekulárních řetězců v polymeru, při kterém získáváme silnější a tvrdší substrát. Při určitých podmínkách lze také získat materiál s vyšší odolností proti opotřebení nebo vyšší chemickou odolností.

3.4.4 Využití plazmatu

Využití plazmatu je velice široké. Ovlivňuje jednak povrchovou energii a smáčivost, ale také adhezi a potiskovatelnost nebo například chemické složení a stabilitu povrchu. [52] Plazmatická úprava povrchu se využívá například u biomateriálů pro medicínské účely, přičemž se vlastnosti celku nemění. Například plazmování Ni-Ti slitin pro ortopedické účely příznivě ovlivňuje nežádoucí vylučování Ni do okolní tkáně na základě vytvoření bariérové vrstvy. [71] Dále bylo zjištěno, že plazmová předúprava ocelového povrchu vede ke zvýšení životnosti lepeného spoje. V závislosti na volbě pracovního plynu se pak dosahuje rozdílných výsledných vlastností spoje. [72] Plazmová modifikace uhlíkových vláken vede ke zvýšení povrchové drsnosti a jen velmi malá plazmatická depozice vede k tvorbě dostatečného množství kyslíkových funkčních skupin. Naopak vyšší expoziční časy mají negativní účinek. [73]

Plazmatické opracování je stále více využíváno při čištění povrchů, aktivaci a polymeraci v různých průmyslových odvětvích. Umožňuje ale také odstraňování organických nečistot z povrchu keramických vláken [74], zvyšuje adhezní schopnosti materiálů [75] nebo dokonce způsobuje fotoluminiscenci grafenu. [76]

Při modifikaci polymerů dochází na jejich povrchu ke štěpení řetězců a následně vznikají nové funkční skupiny, na které jsou schopny jiné chemické sloučeniny se navázat. [18] Tohoto principu se využívá například před aplikací polepů na polymerní, ale i ostatní materiály. Materiál lepidla je pak schopen se chemicky navázat na plazmou aktivovaný povrch a pevně se s ním spojit. Plazmatická aktivace má také čistící účinky, čehož se využívá například před dalšími povrchovými úpravami. Pokud je nosným plynem kyslík, lze u některých materiálů zvyšovat jejich povrchovou hydrofilitu. Naopak F_2 zvyšuje hydrofobicitu. Plyny s obsahem dusíku zlepšují smáčivost a potiskovatelnost povrchů. [18]

3.5 Modifikace povrchu keramických částic

Modifikace povrchu ultrajemných keramických prášků je proces, který by měl předcházet tvorbě aglomerátů a zlepšit disperzi prášku v organickém médiu. Například plazmová polymerace je proces, kterých probíhá za pokojové teploty bez přítomnosti rozpouštědla a je využíván k tvorbě tenkého polymerního filmu na různé typy substrátů. V článku [77] byl tento postup aplikován na povrch ZrO_2 prášku a bylo zjištěno, že se disperze částic zlepšila ve srovnání s práškem, který nebyl plazmován. Organický monomer obsahoval ethylen (ET), styren (ST) a methyl methacrylát (MMA). Jako nosné plyny byly použity dusík a argon. Z experimentu bylo vyvozeno, že tenký polymerní film může předcházet aglomeraci částic, zvyšovat schopnost disperze a omezovat nestabilitu. Polymerní filmy mohou být použity při koloidních procesech, kdy mají schopnost zvyšovat solid loading (množství

suspendované látky v kapalně fázi) při tvorbě keramické břečky. [77] Plazmaticky nanášené povlaky pomocí plazmatické polymerizace se uplatňují v oblasti textilií. S rostoucí tloušťkou povlaku se zvyšuje barevná intenzita a byla dokonce zjištěna i antimikrobiální aktivita u takto nanášených povlaků na povrch textilií. [78]

V práci [79] byl studován vliv plazmové úpravy povrchu krystalického křemíku pomocí zařízení na generaci DCSBD. Bylo zjištěno, že při aktivaci povrchu, která byla delší jak 0,2 s, dochází k navýšení smáčivosti [79, 80] a povrchové energie. Plazmatické ošetření při atmosférickém tlaku okolního vzduchu také významně zvyšuje množství OH skupin na povrchu hliníku a zvyšuje jeho povrchovou drsnost. [81]

V článku [1] se autoři zmiňují o zvýšení koloidní stability opracovaných prášků (Al_2O_3) obzvláště v případě, kdy byla jako homogenizační metoda použita ultrazvuková míchačka. Dále bylo prokázáno, že suspenze připravené z plazmaticky aktivovaných prášků vykazují nižší pH a po slinování byla získána výrazně jemnější mikrostruktura ve srovnání s referenčními (neaktivovanými) prášky. Pozitivní účinek plazmatického opracování keramických prášků z materiálu Al_2O_3 by také dokumentován v článku [82], ve kterém se autoři pokoušeli objasnit vliv plazmatické aktivace na průběh elektroforetické depozice a vlastnosti slinutých vzorků. Při experimentu bylo použito zařízení na generaci DCSBD provozované při atmosférickém tlaku. Bylo zjištěno, že plazmové opracování keramických částic má vliv na rychlost depozice při EPD, což vedlo k výraznému zmenšení povrchové drsnosti a mírnému zlepšení hustoty slinutých vzorků. U oplazmovaných vzorků došlo k určitému zlepšení i v případě střední velikosti zrn.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části byly provedeny následující experimenty: provedení nízkoteplotní plazmatické aktivace na zařízení pro generaci DCSBD, provedení přípravy suspenzí a jejich odlévání, studium slinovacího chování, vyhodnocení experimentů a srovnání dosažených výsledků s ostatními autory. Část experimentu byla provedena ve spolupráci s Ústavem fyzikální elektroniky Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně pod vedením doc. RNDr. Jozefa Ráhel'a, PhD. Byly zde provedeny experimenty plazmatické aktivace keramických prášků, termální desorpce a SEM.

4.1 Použité práškové keramické materiály

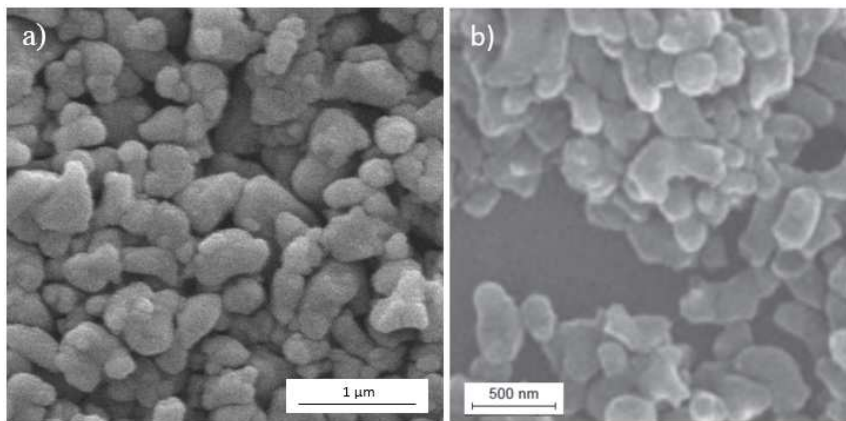
Pro experimentální část této diplomové práce byly použity 2 různé keramické materiály. Jednalo se o materiál Al_2O_3 (ozn. jako TAI, TM-DAR Taimei Chem. Co., Japonsko) a materiál ZrO_2 dopovaný 3 mol.% Y_2O_3 (ozn. jako TZ, TZ3Y-S-E, Tosoh Ltd., Japonsko) s tetragonální krystalovou mřížkou. Podrobná specifikace jednotlivých materiálů je uvedena v Tabulce 1. Specifické měrné povrchy (β) byly přepočítány pomocí teoretické hustoty ρ_{teor} a střední velikosti částic $d_{\text{stř}}$ podle vztahu:

$$d_{\text{stř}} = \frac{6}{\rho_{\text{teor}} \cdot \beta} \quad (3)$$

Tabulka 1 Souhrn použitých materiálů

Název	Označení	Chemické složení	Velikost částic [nm]	Měrný povrch β [m^2/g]	Teoretická hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Výrobce
TM-DAR	TAI	Al_2O_3	100	14,5	5,99	Taimei Chem Co., Japonsko
TZ3Y-S-E	TZ	$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol } \%$ $\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,3 \%$ Al_2O_3	140	7	6,08	TOSOH Ltd., Japonsko

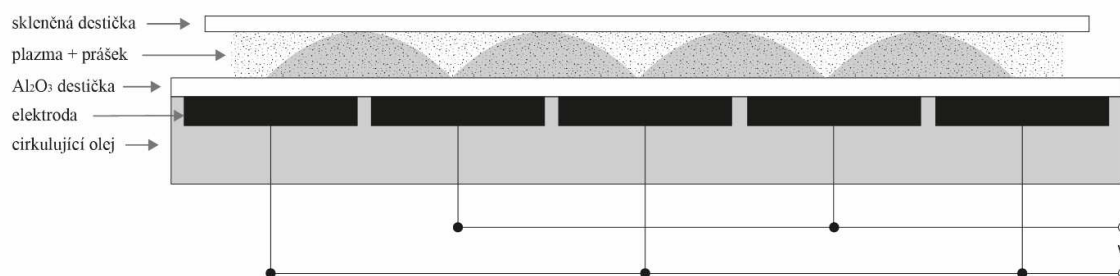
Příklady mikrostruktur použitých prášků jsou vyobrazené pomocí skenovacího mikroskopu (viz Obrázek 21 - monoklinický ZrO_2 [84], TAI [1]).



Obrázek 21 Mikrostruktura (a) monoklinického prášku ZrO_2 a (b) prášku materiálu TAI [1, 84]

4.2 Plazmatická aktivace

Plazmatická aktivace keramických prášků byla provedena na zařízení pro generaci difuzního koplánárního bariérového výboje (DCSBD = Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge). Toto zařízení, jehož schéma je vyobrazeno na Obrázku 22, se skládá z obrazovky plošného pole koplánárních páskových elektrod, na které je umístěna velmi tenká destička z Al_2O_3 (0,6 mm). Elektrody, které jsou odděleny 1 mm mezerami, jsou široké 1,5 mm a jsou chlazeny cirkulujícím olejem, který navíc poskytuje elektrickou izolaci. Plasma je aktivní na 160 cm^2 , přičemž celý systém je poháněn 15 (popř. 30) kHz vysokým napětím se sinusoidním charakterem a amplitudou 20 kV. S rostoucím napětím se na vrchní straně keramické destičky začne tvořit tenká vrstva (0,3 mm) nízkoteplotního nerovnovážného plazma ve formě mikrovýbojů ve tvaru „H“. Zapálená výbojka DCSBD hořící při 400 W a mikrovýboj ve tvaru „H“ jsou znázorněny na Obrázku 23.



Obrázek 22 Schéma zařízení pro generaci DCSBD [65]



Obrázek 23 Zapálená výbojka DCSBD a mikrovýboj ve tvaru „H“ (převzato a upraveno z [85])

Jednotlivé prášky byly vystaveny působení plazmatu, přičemž byly zvoleny různé parametry aktivace, které jsou shrnuty v Tabulce 2. Zvolené parametry by měly být na základě experimentů provedených v [65] ekvivalentní. Všechny keramické prášky byly zpracovány do 24 hodin od aktivace plazmatem vytvořením suspenzí.

Tabulka 2 Parametry plazmatické aktivace použitých materiálů

Ozn.	Čas [s]	Frekvence [kHz]	Příkon [W]
TAI	60	15	300
	45	15	400
TZ	30	30	500

4.3 Termální desorpce

Termální desorpce byla provedena na zařízení, které se skládalo z hmotnostního spektrometru (Prisma 80, Pfeiffer, Německo), skleněné trubice a válcové pece (4011T, Clasic, Německo). Měření probíhalo při tlaku $4 \cdot 10^{-2}$ Pa [65].

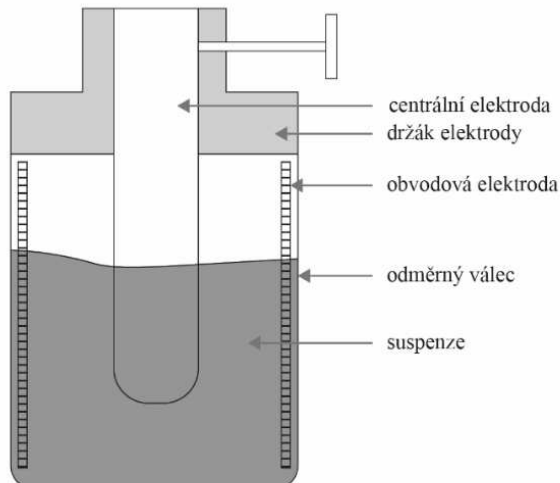
4.4 Separace aktivovaných částic pomocí elektroforetické depozice

Dle předchozích experimentů [82] bylo zjištěno, že pomocí elektroforetické depozice (EPD) lze odseparovat neaktivované částice od aktivovaných.

Proces elektroforetické depozice byl aplikován na jednu várku oplazmovaného keramického prášku TZ3Y-S-E. Bezprostředně po aktivaci prášku byla provedena EPD s použitím generátoru vysokého napětí (HCP 1400-20000 MOD, FuG Elektronik). Experimentální uspořádání elektroforetické depoziční cely je zobrazeno na Obrázku 24.

Centrální elektroda, vyrobená z nerezové oceli, byla válcového tvaru o průměru 1,3 cm a byla připojena ke zdroji vysokého napětí. Obvodová ocelová elektroda tvaru mřížky sloužila jako uzemňovací elektroda. Obě elektrody byly od sebe vzdáleny 1,35 cm a odměrný válec měl průměr 4 cm.

Na přípravu suspenze bylo použito 12,9 g aktivovaného resp. 10 g neaktivovaného prášku TZ3Y-S-E a 30 g isopropanol. Po celou dobu experimentu byly použity laboratorní analytické váhy (SI-234A, DENVER INSTRUMENT, USA). Odměrný válec s připravenou suspenzí byl následně připojen pomocí elektrod ke zdroji napětí. Samotná depozice trvala 18 resp. 15 minut, přičemž každou minutu byla depozice přerušena a depozit uchycený na centrální elektrodě byl pomocí ultrazvuku (BANDLEIN, SONOREX, Německo) přemístěn do sběrné nádoby s 30 g isopropylalkoholu.



Obrázek 24 Schéma elektroforetické cely s elektrodami [65]

Na počátku depozice neaktivovaného prášku, jehož množství bylo 10 g, byla zvážena sběrná nádoba s isopropanolem (59,2 g). Po skončení EPD, při které byl depozit uchycený na elektrodě přemísťován do sběrné nádoby s isopropanolem, bylo provedeno převážení a určila se tak hmotnost nadeponovaného prášku v suspenzi, což odpovídalo cca 5 g. Stejný postup byl proveden pro aktivovaný prášek, jehož nadeponovaná hmotnost byla po skončení depozice stanovena na cca 6 g v 30 g

isopropanolu. Jelikož se isopropanol na vzduchu vypařuje rychleji než voda, docházelo při měření hmotností k určité odchylce, která byla zanedbána.

Depozice neaktivovaného prášku začínala při napětí 413 V, které se postupně zvyšovalo. Proud přitom klesal, jelikož rostla deponovaná vrstva, která se chová jako rezistor. V případě aktivovaného prášku začala depozice už při 43 V. Plazmaticky aktivované prášky mají jinou elektrickou vodivost, z toho plyne, že elektroforetická depozice probíhá pomaleji než v případě neaktivovaného prášku, protože probíhá při nižším napětí. Postupný vývoj napětí a nastavení velikosti proudu na zařízení během přerušování elektroforetické depozice je popsán v Tabulce 3.

Tabulka 3 Vývoj Průběh napětí a proudu při EPD

Neaktivovaný prášek				Aktivovaný prášek			
Napětí na začátku depozice [V]		Napětí před přerušením depozice [V]	Proud [mA]	Napětí na začátku depozice [V]		Napětí před přerušením depozice [V]	Proud [mA]
1.	413	413	5	43	41	5	10
2.	780	700		78	77		
3.	790	638		81	79		
4.	777	498		80	78		
5.	895	562		83	80		
6.	917	582		84	81		
7.	1035	655		89	86		
8.	1067	703		89	86		
9.	780	510		93	89		
10.	710	373		96	93		
11.	1400	980	10	192	180	20	
12.	1500	990		186	178		
13.	1730	1000		199	187		
14.	2000	1050		206	195		
15.	2100	1075		452	417	40	
16.	–	–	–	323	301	30	
17.	–	–	–	323	306		
18.	–	–	–	333	314		

4.5 Příprava keramických suspenzí

Celkem bylo připraveno 15 různých suspenzí z aktivovaných, resp. neaktivovaných prášků. Pro plazmaticky aktivované prášky bylo zavedeno označení A pro neaktivované označení N. Pokud byl při tvorbě suspenzí použit Darvan (Vanderbilt Minerals), vzorky mají na konci označení písmeno D. Podrobný výčet složení jednotlivých suspenzí a označení všech vzorků popisuje Tabulka 4.

Pro materiál TAI bylo stanoveno hm.% Darvanu na 2,2 hm.% na základě experimentů popsáných v článku [38], ve kterém byl optimální podíl disperzantu pro materiál TAI (vysoce čistý 99,99 %, s velikostí částic 150 nm) stanovován pomocí sedimentačních testů a viskozimetrie. Pro TZ

byl hmotnostní podíl Darvanu stanoven na 1,3 hm.% dle autorů článku [86]. Procento plnění prostoru při tvorbě suspenzí (tzv. solid loading) bylo po celou dobu experimentu neměnné a odpovídalo 37 obj.%. Jednotlivé poměry hmotností prášků (m) a kapalné fáze (hmotnost vody m_{H_2O} a hmotnost Darvanu m_d) byly stanoveny na základě přepočtů pomocí hmotnostních procent Darvanu (w_d), objemu Darvanu (V_d), objemu vody (V_{H_2O}) a procenta plnění (SL), které popisují následující rovnice:

$$m_d = w_d \cdot m, \quad (4)$$

$$V = V_{celk} \cdot \frac{SL}{100}, \quad (5)$$

$$V_{H_2O} = V_{celk} \cdot \frac{100-SL}{100} - V_d. \quad (6)$$

Tabulka 4 Složení suspenzí pro jednotlivé materiály použité při experimentu

	ozn.	m [g]	m_{H_2O} [g]	$w_d \cdot 100$ [%]	m_{IPA} [g]
TAI	USA (300 W)	21	9	–	–
	USA (400 W)	21	9	–	–
	USA D (300 W)	21	9	2,2	–
	USN D	26,6	7	2,2	–
	USN ref.	33	14,5	–	–
	BMA (300 W)	21	9	–	–
	BMA (400 W)	21	9	–	–
	BMN D	26,5	7	2,2	–
TZ	USA (500 W)	25	8,8	–	–
	USN D	25	8,6	1,3	–
	EPD USA (500 W)	6	–	–	30
	EPD USN	5	–	–	30
	EPD ref.	10	–	–	30
	BMA (500 W)	25	8,9	–	–
	BMN D	25	8,6	1,3	–

* m_{IPA} označuje hmotnost isopropylalkoholu

Suspenze připravené z neaktivovaných prášků s Darvanem byly později použity na tvorbu vzorků, na kterých byla provedena dilatometrie, porozimetrie a byly slinovány při 1340 °C a při 1350 °C.

Připravené suspenze z obou materiálů byly dispergovány jednak pomocí ultrazvuku (mají označení US), ale také pomocí kulového mlýnu (s označením BM). V případě použití ultrazvuku (Sonoplus HD2200, Bendelin, Německo) byly suspenze míchány 1 minutu při atmosférickém tlaku za použití chlazení odměrných nádob vodou a následně byly odlity do připravených forem. V případě kulového mletí byly suspenze míchány 24 hodin na kulovém mlýně (High Energy Planetary Ball Mill, Fritch Pulverisette), ve kterém byly jako mlecí médium použity kuličky z materiálu ZrO_2 .

Prášky separované pomocí EPD

Z keramického prášku TZ, který byl vystaven procesu EPD, byla vytvořena suspenze smícháním s definovaným množstvím isopropanolu. 12,9 g aktivovaného prášku bylo smícháno s 30 g isopropanolu a 10 g neaktivovaného prášku s 30 g isopropanolu. Jako referenční vzorek byla připravena suspenze smícháním 10 g neaktivovaného prášku, který nebyl vystaven EPD, s 30 g isopropanolu. Tyto suspenze byly následně zpracovávány pomocí ultrazvuku po dobu 1 minuty stejně jako v předešlém případě. Prášky separované pomocí elektroforetické depozice mají v označení zkratku EPD.

4.6 Suspenzní lití a sušení

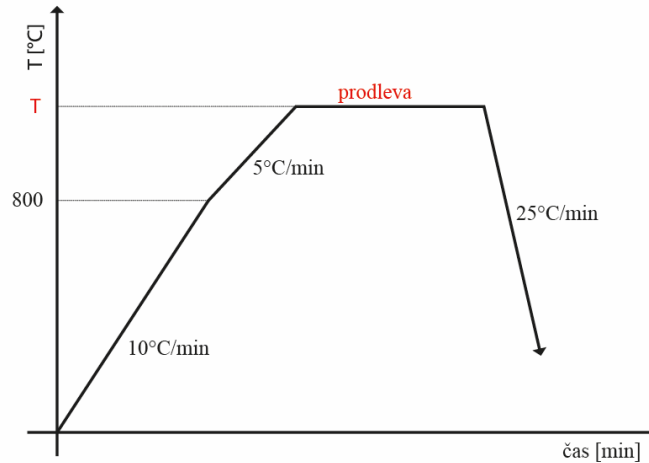
Suspenze byly odlévány pomocí suspenzního lití do plastových forem průměru cca 20 mm a výšce 80 mm se sádrovým podkladem, popřípadě do forem o průměru 45 mm a výšce 25 mm (viz Tabulka 5). Narozdíl od suspenzního lití, při kterém z materiálu vzniká skořepina, byly v tomto experimentu suspenze ponechány po celou dobu sušení ve formách. Nevznikaly tak duté odlitky, ale plné válce, popřípadě disky. Z odlitých suspenzí vznikly po 7denním sušení při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku válce, popřípadě disky o průměru stejném, jako byl průměr formy.

Tabulka 5 Rozměry odlitků pro jednotlivé materiály

	Rozměry formy
TAI	ø 20 mm, výška 80 mm
TZ	ø 45 mm, výška 25 mm
TZ EPD	ø 20 mm, výška 80 mm

4.7 Slinování

Po vysušení byly odlitky rozřezány na menší vzorky o hmotnosti cca 0,3 až 1 g vhodné pro další zkoumání. U rozřezaných vzorků bylo následně provedeno slinování za použití pece CLASSIC HT 1780C (Classic, CZ) a pece HT08/17 (Nabertherm, Německo), ve které byly slinovány vzorky vystavené elektroforetické depozici. Parametry slinování byly voleny s ohledem na daný materiál, přičemž průběh slinování byl pro všechny materiály totožný s výjimkou teploty, při které docházelo ke slinování. Průběh slinování je znázorněn pomocí grafu na Obrázku 25. Pro materiál TAI byla teplota slinování volena v rozmezí 1340 až 1390 °C s prodlevou na této teplotě 20 minut [87]. Průběh slinování materiálu TZ byl totožný s průběhem slinování oxidu hlinitého, s výjimkou teploty slinování, která byla volena v rozmezí 1400 až 1480 °C [88]. Prodleva na této teplotě byla zvolena na 5 a 20 minut pro aktivovaný i neaktivovaný prášek ať už se jednalo o materiál vystavený EPD či nikoli.



Obrázek 25 Teplotní průběh slinování vzorků jako funkce času

4.8 Dilatometrie

Dilatometrie byla provedena na vysokoteplotním dilatometru L75 PT (Linseis, Německo) pro vzorky z materiálu TAI.

4.9 Porozimetrie

Porozimetrie probíhala na rtuťovém porozimetru (PoreMaster 60, Quantachrome, USA), ve kterém byla zjišťována velikost a distribuce pórů pro jednotlivé vzorky z materiálu TAI i TZ. Byly porovnány aktivované a neaktivované vzorky a pro srovnání byla provedena porozimetrie vzorku připraveného na zařízení pro CIP (Cold Isostatic pressing, Weber, Německo).

4.10 Metodika měření hustoty vzorků pro keramické materiály

Hustoty jednotlivých vzorků, resp. green body, byly určeny za pomoci metody dvojího nebo trojího vážení. Vzorky byly nejprve ponechány 60 minut pod infralampou, čímž byly zbaveny vzdušné vlhkosti. Hmotnost takto vysušených vzorků (m_1) byla zjišťována na analytických laboratorních vahách (XSE 105, Mettler Toledo, USA, s přesností až $0,01$ mg). Dále byly vzorky vloženy do exsikátoru, který byl 30 minut vakuován. Poté se kádinka se vzorky napustila destilovanou vodou a opět se exsikátor 30 minut vakuoval. Následně byla kádinka vyjmuta a vzorky se nechaly 15 minut odstát při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Po uplynutí dané doby byly vzorky opět zváženy a zjistili jsme tak hmotnosti vzorků ponořených pod vodu (m_2) a vzorků osušených filtračním papírem (m_3). Tento postup byl kvůli zjištění statistické odchylky třikrát opakován a následně byla ze získaných hodnot stanovena relativní hustota (ρ_{rel}) podle vzorce [89]:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor.}} \cdot 100 [\%], \quad (7)$$

kde $\rho_{teor.}$ značí teoretickou hustotu materiálu a ρ_{H_2O} je hustota destilované vody při teplotě měření hmotností, jejíž hodnotu vyjadřuje vztah [89]:

$$\rho_{H_2O} = \left(\frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984 [kg \cdot m^{-3}], \quad (8)$$

kde T_{H_2O} je aktuální teplota destilované vody.

Vzorky slinované v pecích byly měřeny pomocí trojího vážení tedy s využitím Archimédova zákona a jejich relativní hustota byla určena podle následující rovnice [90]:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{H_2O} [\%]. \quad (9)$$

Jako $\rho_{teor.}$ byla v tomto experimentu pro materiál TAI použita hodnota $3,99 \text{ g cm}^{-3}$ a pro TZ $6,08 \text{ g cm}^{-3}$.

4.11 Příprava vzorků na pozorování mikrostruktury

Všechny vzorky byly po slinování rozřezány napůl na diamantové pile (ACCUTOM-50, Struers, Německo) a dále pak zasypány polystyrenem (Krasten, CZ). Polystyren byl v peci roztaven při 200°C a vytvořil tak kolem vzorků pevnou hmotu, čímž byla umožněna snadná manipulace se vzorky a jednoduché usazení do leštícího a brousícího zařízení. Vzorky byly leštěny a broušeny na přístroji TEGRAPOL-25 (Struers, Německo), přičemž parametry leštění a broušení, které byly nastaveny jsou vypsané v Tabulce 6.

Tabulka 6 Postup broušení a leštění vzorků

	Leštící kotouč + suspenze	Zrnitost [μm]	Otáčky [ot./min]	Přítlačná síla [N]	Čas [min]
1	MD Piano 120 + voda	120	300	30	15
2	MD-Largo + DiaPro Allergo Largo	9	150	30	5
3	MD-Largo + DiaPro Dac	3	150	20	5
4	MD-Dac + DiaPro NapB	3	150	15	3
5	MD-Dac + DiaPro NapB	1	150	15	3

Vybroušené a následně vyleštěné vzorky byly z polystyrenu opětovným ohřevem na 200°C vyseparovány a poté pomocí xylenu, ethanolu, destilované vody a ultrazvukové míchačky očištěny.

Abychom mohli mikrostrukturu na skenovacím elektronovém mikroskopu pozorovat, bylo nutné všechny vzorky naleptat. Bylo zvoleno tepelné leptání v peci (HT08/17, Nabertherm, Německo), přičemž teplota, při které bylo leptání prováděno byla zvolena o 80 až 200°C nižší, než byla slinovací teplota. V případě vzorků z materiálu TAI byla teplota leptání stanovena na 1250°C a u materiálu TZ na 1320°C pro všechny vzorky. Průběh tepelného leptání byl v obou případech totožný. Rychlost ohřevu byla stanovena na 20°C/min , výdrž na teplotě, která byla pro leptání stanovena byla ve všech případech 5 minut a rychlost chladnutí byla stejná jako rychlost ohřevu tedy 20°C/min .

Naleptané vzorky byly následně pomocí oboustranné uhlíkové lepicí pásky nalepeny na nosné terčíky. Pro dosažení vodivého spojení vzorku s nosnými elementy a zviditelnění mikrostruktury pod mikroskopem (XL30, JEOL, Německo), bylo zapotřebí nanést po obvodu všech vzorů vrstvu tekutého stříbra.

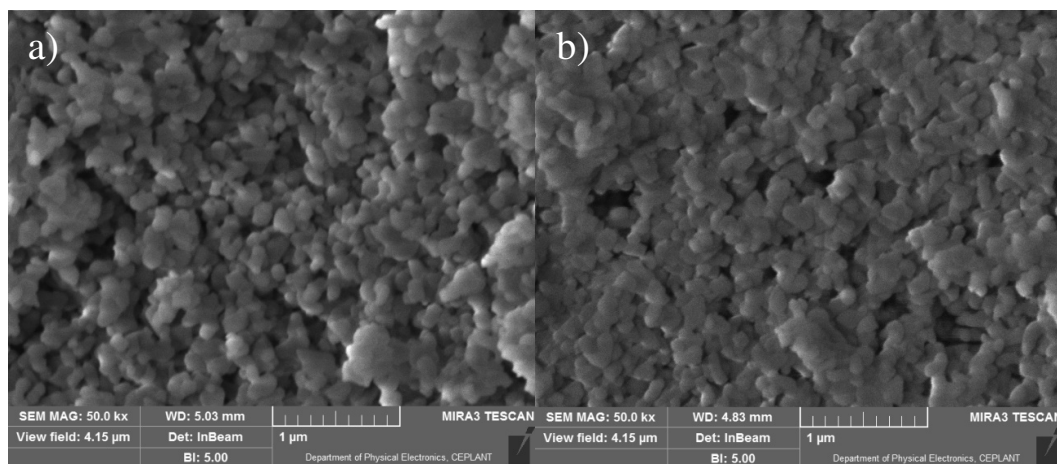
4.11.1 Stanovení průměrné velikosti zrn

Pomocí lineární průsečíkové metody na základě normy ČSN EN 623-3 byla v programu ImageJ (National Institutes of Health, University of Wisconsin, USA) stanovena průměrná velikost zrn. Při výpočtech střední velikosti zrn nebyl aplikován žádný koeficient pro přepočet z 2D do 3D.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Vliv aktivace na morfologii prášků

Modifikace povrchu keramických práškových materiálů plazmatem by měla teoreticky zamezit tvorbě agregátů a aglomerátů. Také by měla zlepšit disperzi částic při tvorbě suspenzí, zvýšit stabilitu koloidů nebo například snížit střední velikost zrn slinutých keramik. Vyhodnocení plazmatické aktivace keramických práškových materiálů už bylo v několika článcích popsáno [1, 82, 83]. V [1] autoři pozorují nižší přítomnost agregátů v případě oplazmovaného vzorku ve srovnání s novým, plazmatu nevystaveným, práškem. Obrázek 26 znázorňuje porovnání mikrostruktury green body připraveného z (a) neaktivovaného a (b) aktivovaného TAI. Z fotografií je patrné, že efekt spojování částic je v případě aktivovaného prášku výraznější než při použití neaktivovaného TAI.



Obrázek 26 Porovnání mikrostruktury green body připraveného z (a) neaktivovaného a (b) aktivovaného TAI

5.2 Plazmatem indukované chování

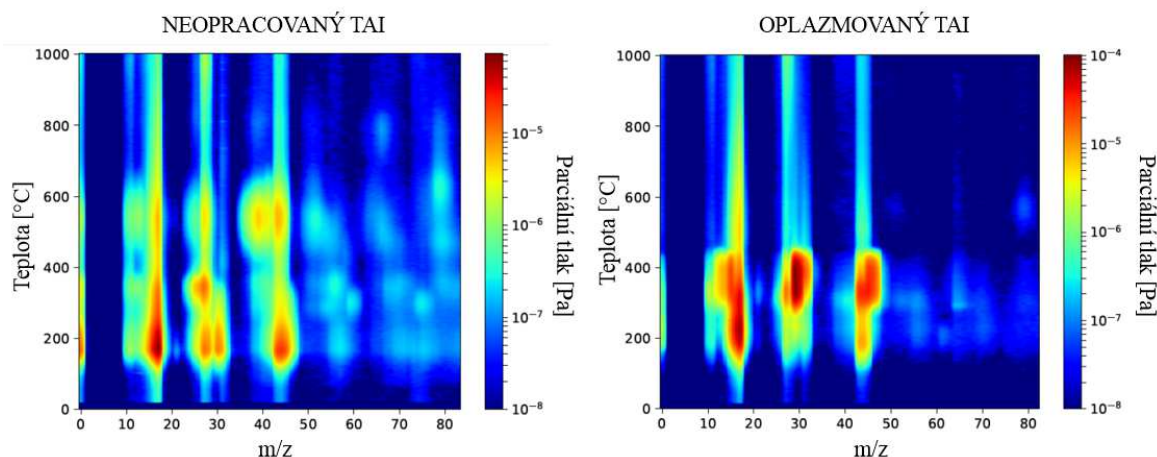
5.2.1 Termální desorpce

TAI prášky

Na Obrázku 27 lze vidět výsledky metody termální desorpce. Lze pozorovat srovnání teplotních map neoplazmovaných TAI prášků s oplazmovanými. Kvůli přesnější analýze dat bylo provedeno rozdělení teplotních map na více grafů (Obrázek 28) popisujících jednotlivé izotermy, resp. závislosti poměru m/Z na parciálním tlaku. Při termální desorpci odpovídají různým poměrům m/Z různé sloučeniny, které jsou vypsány v Tabulce 7.

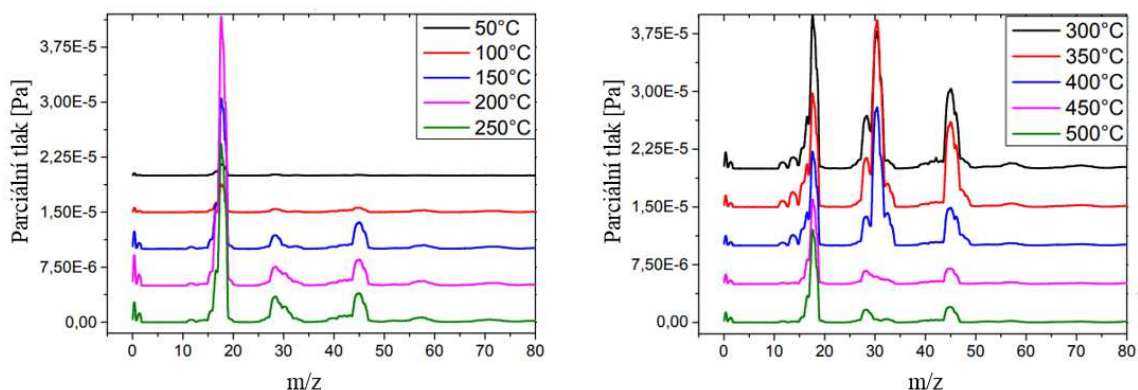
Tabulka 7 Přiřazení sloučenin pro jednotlivé desorpční pásy [65]

m/Z	17	18	28	30	32	44	46
Sloučenina	OH	H ₂ O	CO	NO	O ₂	CO ₂	NO ₂



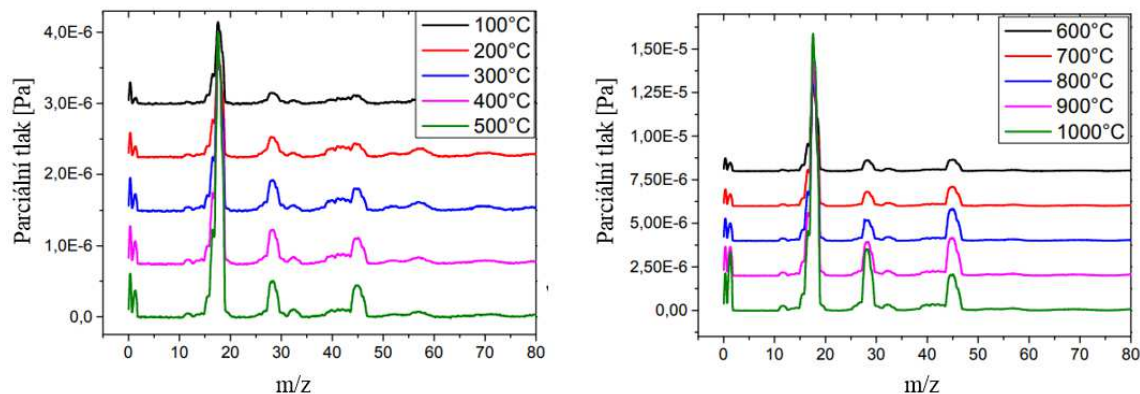
Obrázek 27 Teplotní mapy referenčního, resp. oplazmovaného TAI získané měřením termální desorpce [65]

Na základě měření termální desorpce oplazmovaných vzorků bylo zjištěno, že při teplotě 50 °C dochází k slabé desorpci, a to při poměru $m/z = 18$. Tento poměr by podle hodnot vypsanych v Tabulce 7 přiřazen vodě. Další desorpce se začínala vyskytovat při 150 °C při poměru $m/z = 28$ až $m/z = 30$. Tato oblast odpovídá desorpci CO resp. NO. Další pás byl zřetelný při poměru $m/z = 45$ nicméně s ohledem na rozlišení spektrometru nelze s jistotou říci, zda se jednalo o desorpci CO₂ nebo desorpci NO₂, jelikož tyto sloučeniny mají podobný poměr m/z (44 resp. 46). Při teplotě 150 °C se začínal vyskytovat také pás při poměru $m/z = 17$, což odpovídá hydroxidovým skupinám. Při 200 °C a 250 °C můžeme vidět také náznaky píků odpovídajících desorpci atomárního kyslíku ($m/z = 32$) a při teplotách vyšších než 300 °C se izotermální křivky nemění a můžeme pozorovat desorpci všech výše zmíněných sloučenin [65].



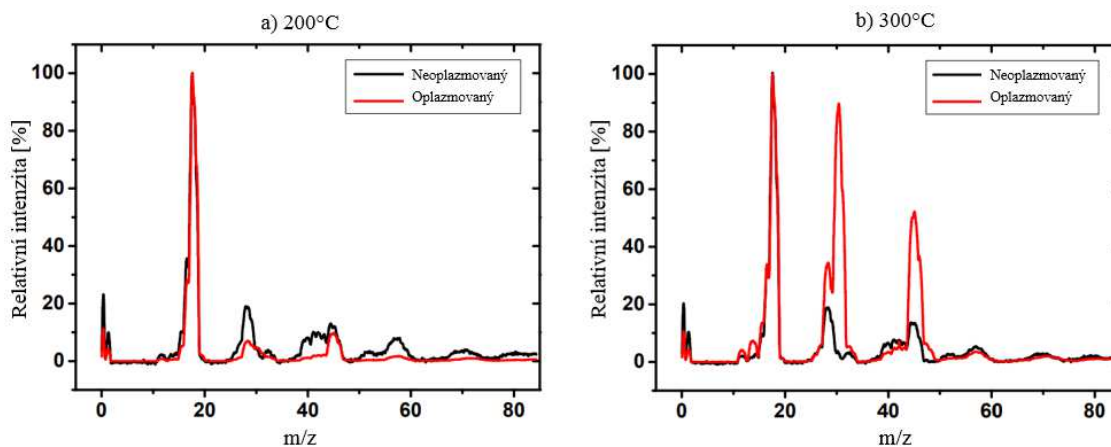
Obrázek 28 Spektra termální desorpce oplazmovaných TAI prášků pro teploty 50 až 500 °C [65]

V případě plazmatem neopracovaných TAI vzorků docházelo k termální desorpci při teplotě 100 °C a poměru $m/z = 17, 18$ a 28. Amplituda při 200 °C dosahuje stejných hodnot jako při 100 °C. Při 400 °C se začíná uvolňovat atomární kyslík ($m/z = 32$) a při dalším zvyšování teploty zůstávají desorbované sloučeniny neměnné [65].



Obrázek 29 Spektra termální desorpce neoplazmovaných TAI prášků pro teploty 100 až 1000 °C [65]

Obrázek 30 popisuje porovnání normovaných izoterm neoplazmovaných vzorků s plazmatem aktivovanými při teplotách 200 a 300 °C. Při 200 °C jsou zřetelné rozdíly při poměrech $m/z = 28$ až 32 a $m/z = 40$ až 46. Dále pak můžeme vidět, že v případě oplazmovaných vzorků jsou píky ostřejší a oproti neaktivovaným vzorkům převládá desorpce NO nad desorcí CO. V případě 300 °C je relativní desorpce CO₂ a NO₂ (vzhledem k H₂O) vyšší u oplazmovaných vzorků než v případě neoplazmovaných [65]. Plazmatická aktivace tady pravděpodobně způsobila adsorpci NO_x skupin na povrchu TAI prášků.



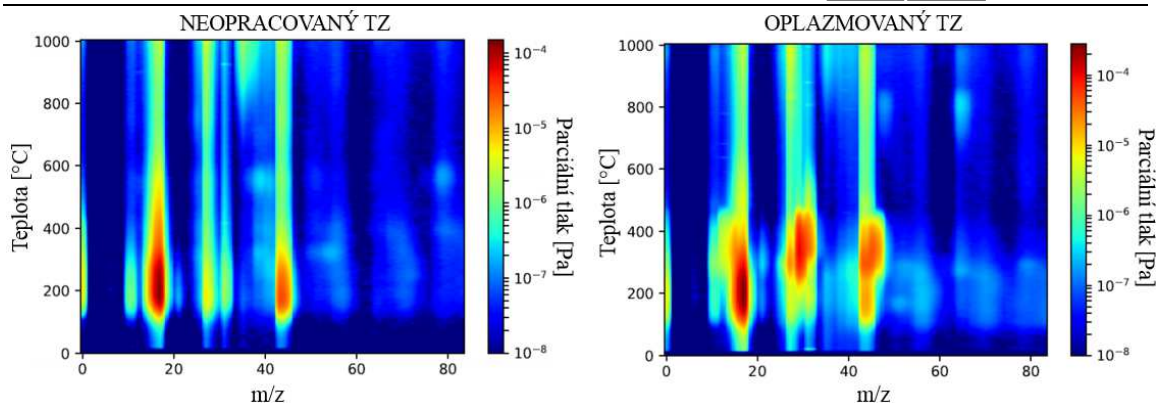
Obrázek 30 Porovnání relativní desorpce aktivovaných a neaktivovaných TAI prášků [65]

TZ prášky

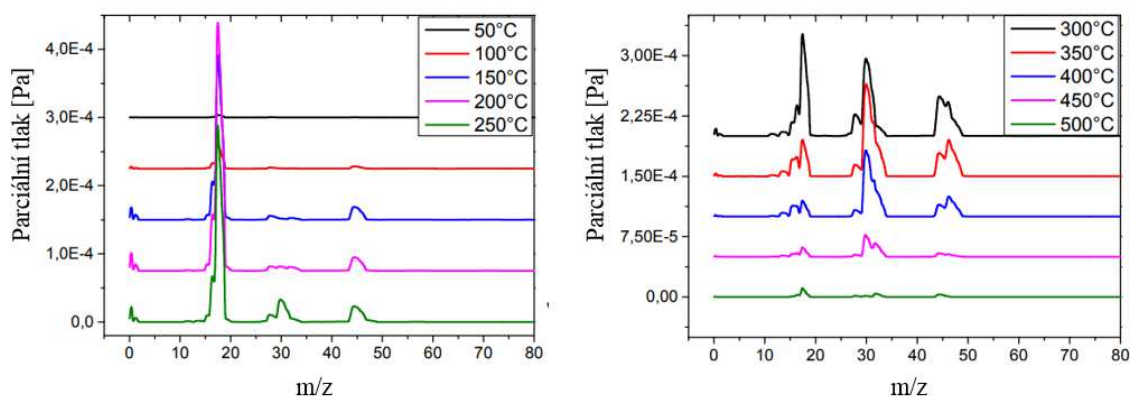
U TZ prášků provedeno srovnání termální map (viz Obrázek 31). Pro detailnější popis byly mapy rozděleny na více grafů popisujících jednotlivé izotermny (Obrázek 32).

Stejně jako v případě TAI prášků byla zjištěna desorpce vody při poměru $m/z = 18$ (při 100 °C) i u oplazmovaných TZ prášků. Tento pás se se zvyšující se teplotou rozšiřoval, což mohlo být způsobeno desorcí hydroxidových skupin. Při 250 °C se začínají formovat píky v oblasti okolo $m/z = 30$ tzn. desorpce CO a NO. Při dalším navýšení teplot byla detekována desorpce CO₂ a NO₂. Další navyšování teploty je doprovázeno snižováním desorpce atomárního kyslíku, přičemž při 750 °C desorpce úplně zaniká [65].

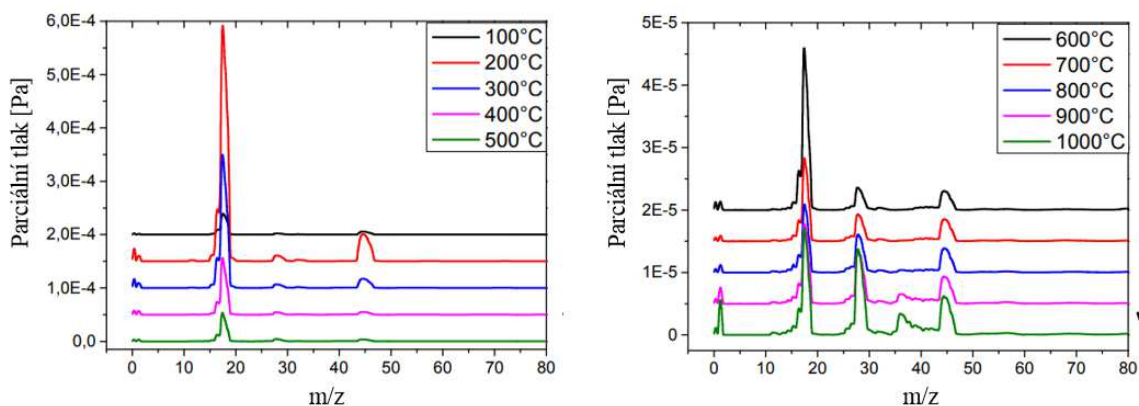
V případě neoplazmovaných TZ prášků je při teplotě 100 °C zřetelný pás odpovídající vodě, jehož intenzita při navýšení teploty na 200 °C několikanásobně vzrostla. Dále dochází k desorcí CO₂ nebo NO₂ ($m/z = 45$) a při teplotě 600 °C můžeme pozorovat 3 pásy odpovídající poměrům $m/z = 18, 28$ a 45 [65].



Obrázek 31 Srovnání termálních map aktivovaných a neaktivovaných TZ prášků [65]

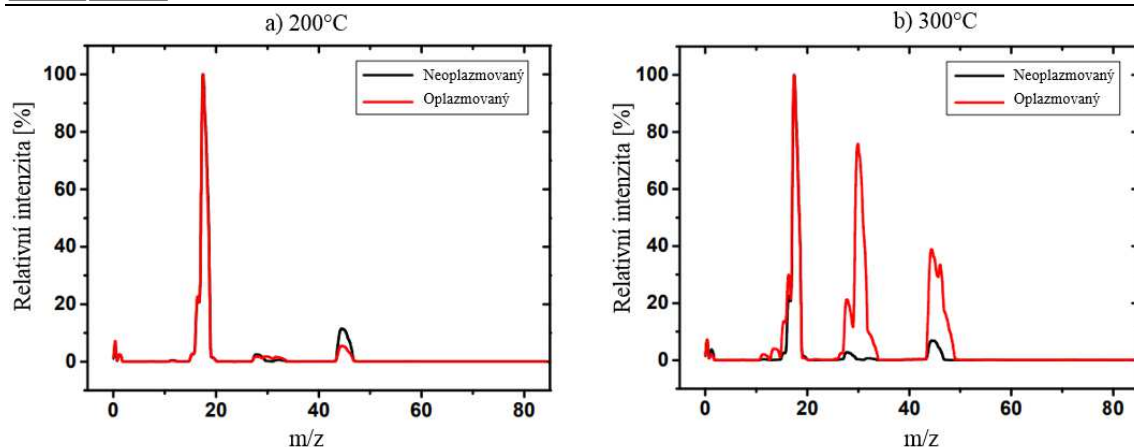


Obrázek 32 Spektra termální desorpce oplazmovaných TZ prášků pro teploty 50 až 500 °C [65]



Obrázek 33 Spektra termální desorpce neoplazmovaných TZ prášků pro teploty 100 až 1000 °C [65]

Při porovnávání relativních intenzit jednotlivých izoterm (Obrázek 34), bylo zjištěno, že jediným rozdílem při teplotě 200 °C je amplituda odpovídající desorpci CO_2 , resp. NO_2 . Naopak v případě 300 °C jsou změny v průběhu desorpce daleko výraznější. U všech desorpčních pásů je amplituda pro plazmatem opracované vzorky vyšší než pro neopracované vzorky [65]. Na povrchu TZ se tedy pravděpodobně naadsorbovalo větší množství příměsí, předázně CO_2 a NO_2 .



Obrázek 34 Porovnání relativní desorpce aktivovaných a neaktivovaných TZ prášků [65]

5.3 Hodnocení odlévání a sušení odlitků

Výška vzorků po vysušení byla proměnlivá v závislosti na použitém materiálu a způsobu zpracování. Tabulka 8 popisuje rozměry a stavy jednotlivých vzorků po vysušení. Referenční vzorky (USN ref. a EPD ref.) byly po vysušení velmi pórovité. Vzorek z materiálu TZ se ihned po vyjmutí z formy rozsypal. TAI byl o něco pevnější, struktura připomínala pěnu. Ostatní US vzorky neměly na první pohled viditelné póry kromě vzorku USN D, kdy v případě obou materiálů byly na povrchu odlitých vzorků viditelné póry. Všechny vzorky, které byly připraveny ze suspenzí zpracovávaných pomocí BM, byly bez viditelných pórů. Aktivované prášky, do kterých byl přidán Darvan nebylo možné úspěšně zpracovávat, jelikož docházelo ke zdrcování suspenzí.

Tabulka 8 Morfologie vzorků po vysušení

	ozn.	Odlitek	Rozměry formy	Rozměry vzorků po vysušení	Stav vzorků po vysušení
TAI	USA (300, 400 W)	válec	ø 20 mm, výška 80 mm	ø 20 mm, výška cca 45 mm	pevný, bez pórů
	USN D			ø 20 mm, výška cca 50 mm	pevný, s póry na povrchu
	USN ref.			ø 20 mm, výška cca 53 mm	pevný, velmi pórovitý
	BMA (300, 400 W)			ø 20 mm, výška 50 mm	křehký, bez pórů
	BMN D				
TZ	USA (500 W)	disk	ø 45 mm, výška 25 mm	ø 45 mm, výška cca 4,5 mm	pevný, bez pórů
	USN D			ø 45 mm, výška cca 5 mm	pevný, s póry na povrchu
	EPD USA (500 W)	válec	ø 20 mm, výška 80 mm	ø 20 mm, výška cca 4 mm	velmi křehký, bez pórů
	EPD USN			ø 20 mm, výška cca 8 mm	křehký, bez pórů
	EPD ref.				rozpadající se, velmi pórovitý
	BMA (500 W)	disk	ø 45 mm, výška 25 mm	ø 45 mm, výška 5 mm	křehký, bez pórů
	BMN D				

5.4 Hodnocení připravených green body

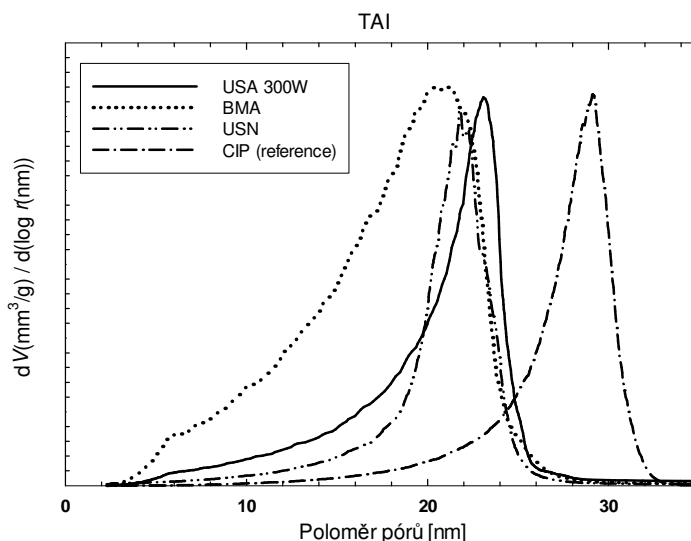
Naměřené hodnoty relativních hustot pro green body jsou vypsány v Tabulce 9. Ze získaných hodnot lze pozorovat, že v případě materiálu TAI dosahovaly aktivované green body vyšších hustot než neaktivované (pro ultrazvukovou dispergaci i pro kulový mlýn). Stejný trend byl zjištěn i u materiálu TZ, který byl dispergován ultrazvukem. Pokud byl použit kulový mlýn, vyšších hustot dosahovaly naopak neaktivované vzorky. Nutno dodat, že green body z materiálu TZ bylo nutné před měřením hustot vyžít na 800 °C v peci Clasic HT1200M (Clasic, Německo), jelikož měly tendenci se při měření rozpadat.

Tabulka 9 Hodnoty relativních hustot pro green body

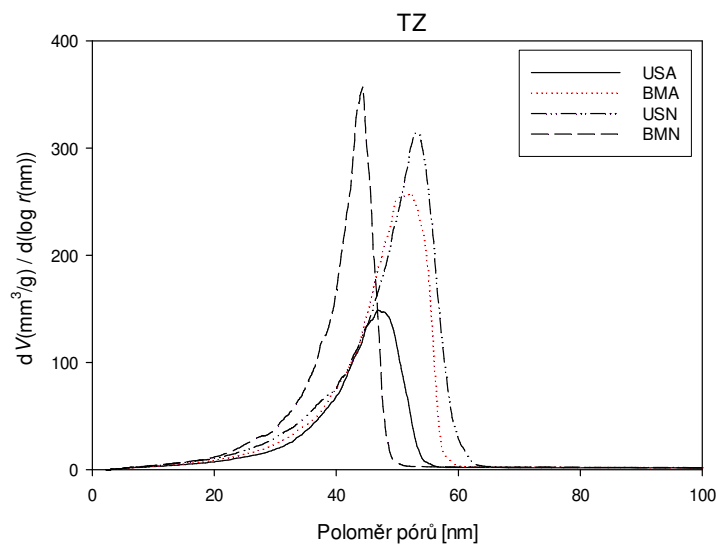
	US/BM	A/ND	$\rho_{rel} [\%]$	s/n [%/-], n=9
TAI	US	A	51,64	0,10
		ND	49,55	0,11
	BM	A	52,98	0,18
		ND	49,05	0,12
TZ	US	A	53,70	0,18
		ND	49,50	0,16
	BM	A	51,30	0,12
		ND	52,50	0,19

5.5 Porozimetrie

Průměrnou velikost pórů na základě porozimetrie popisují grafy na Obrázku 35 a 36. Největší střední průměr pórů u materiálu TAI měly na základě porozimetrie aktivované vzorky rozdispergované pomocí ultrazvuku (USA). Nejmenší naopak aktivované vzorky rozdispergované pomocí kulového mlýnu (BMA). U materiálu TZ byla největší střední velikost pórů zjištěna u aktivovaných vzorků BMA a neaktivovaných vzorků USN. Nejmenší poloměr pórů měly vzorky BMN. Obecně lze říci, že s ohledem na distribuci středné velikosti pórů u materiálu TZ jsou US metody horší než BM metody. V případě TAI je naopak lepší BM metoda než US metoda.



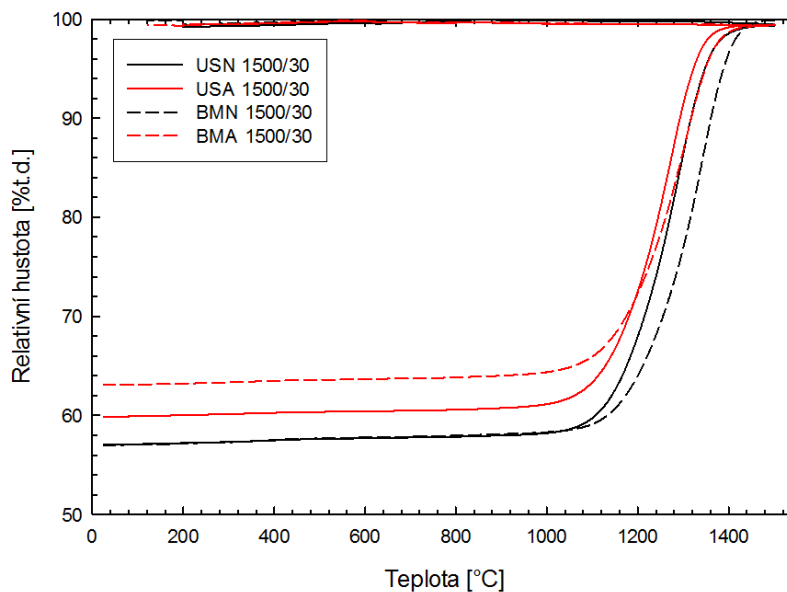
Obrázek 35 Průměrná velikost a distribuce pórů pro TAI



Obrázek 36 Průměrná velikost a distribuce pórů pro TZ

5.6 Dilatometrie

Dilatometrii plazmovaných a neoplazmovaných vzorků z materiálu TAI popisuje graf na Obrázku 37. Je zde znázorněno porovnání vzorků dispergovaných pomocí ultrazvuku a kulového mlýnu. Můžeme vidět, že BMA vzorky mají při nižší teplotě vyšší relativní hustotu ve srovnání s ostatními vzorky. Pokud bychom se zaměřili pouze na neaktivované vzorky, mírný rozdíl nastává až při cca 1100 °C. Tabulka 10 popisuje dosažené střední velikosti zrn pro vzorky z dilatometru. V případě US dosáhly neaktivované vzorky nižších relativních hustot v porovnání s aktivovanými. U BM tomu bylo naopak.



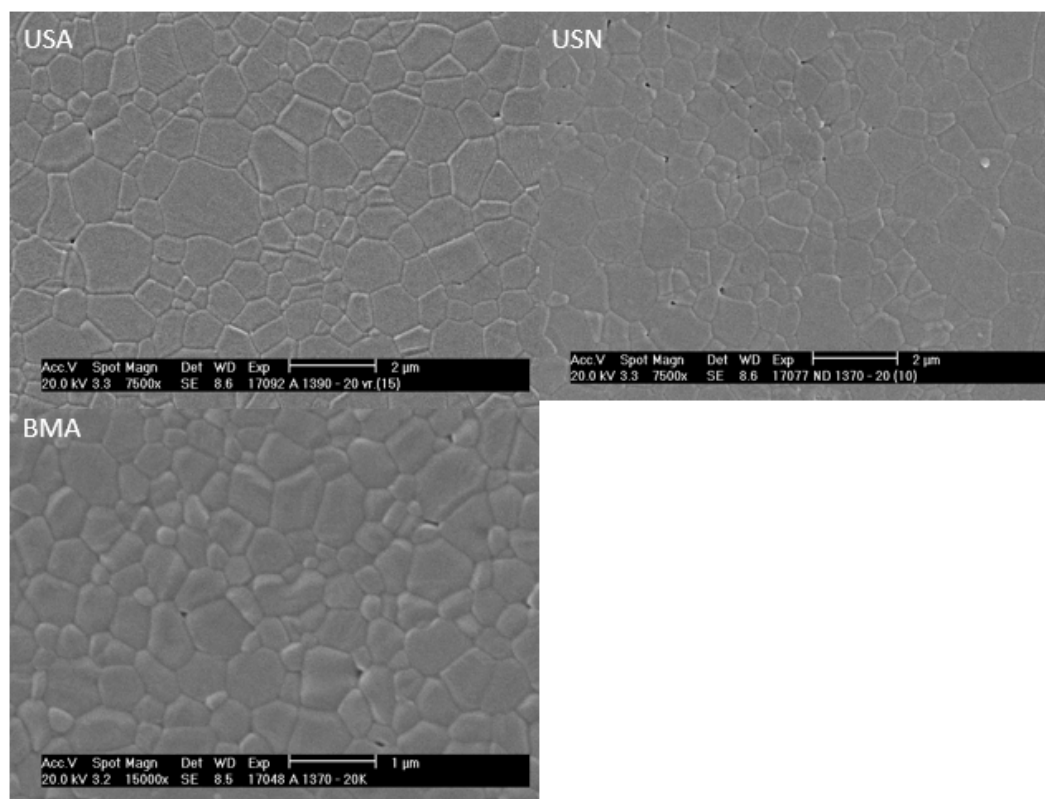
Obrázek 37 Dilatometrie plazmovaných vs. neoplazmovaných TAI vzorků

Tabulka 10 Střední velikosti zrn a velikost relativních hustot pro TAI vzorky z dilatometru

	US/BM	A/ND	$\rho_{rel} [\%]$	s/n [%/-], n=9	$D_{str} [\mu m]$	s/n [μm /-], n=25
TAI	US	A	99,54	0,26	2,425	0,22
		ND	99,71	0,13	1,898	0,18
	BM	A	99,58	0,09	2,534	0,19
		ND	99,31	0,16	2,696	0,22

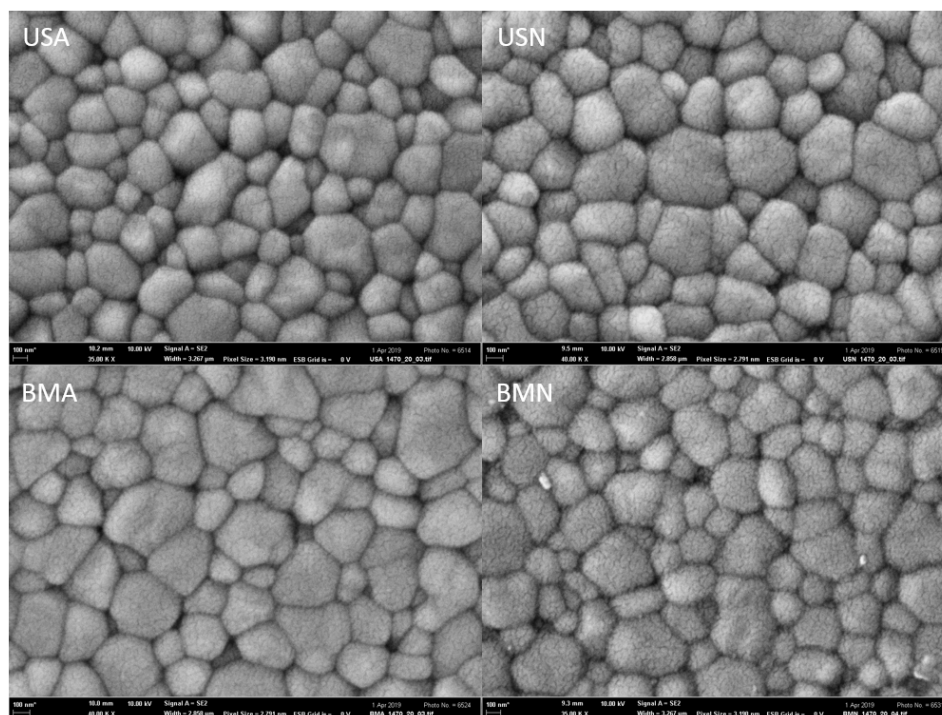
5.7 Vyhodnocení mikrostruktury

Obrázky 38, resp. 39 popisují mikrostrukturu jednotlivých vzorků USA, USN a BMA, BMN pro materiál TAI a TZ, přičemž mikrostruktura BMN pro TAI z důvodu dosažení nízkých relativních hustot nebyla zkoumána.



Obrázek 38 Porovnání mikrostruktury aktivovaného TAI 1390 °C/20 min připraveného ze suspenzí USA, USN a BMA

Z Obrázku 39 lze vidět, že mikrostruktura slinutých TZ vzorků USA a BMN je jemnější než mikrostruktura vzorků USN a BMA.



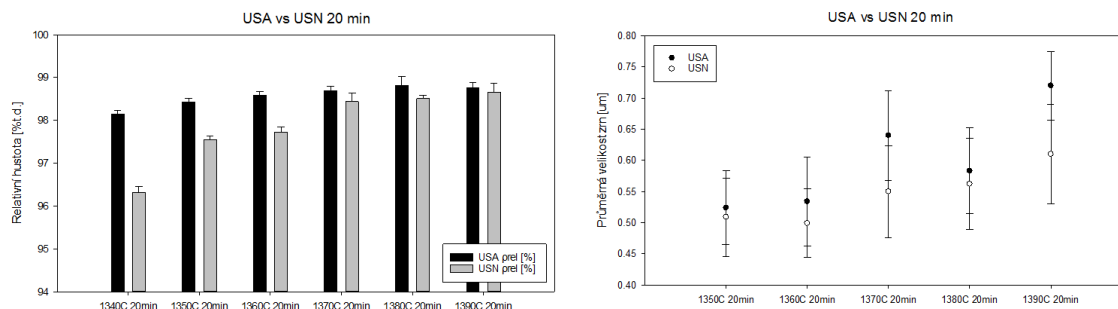
Obrázek 39 Porovnání mikrostruktury TZ 1470 °C/20 min připraveného ze suspenzí USA, USN, BMA a BMN

5.8 Vliv plazmatické aktivace na výslednou hustotu a velikost zrn

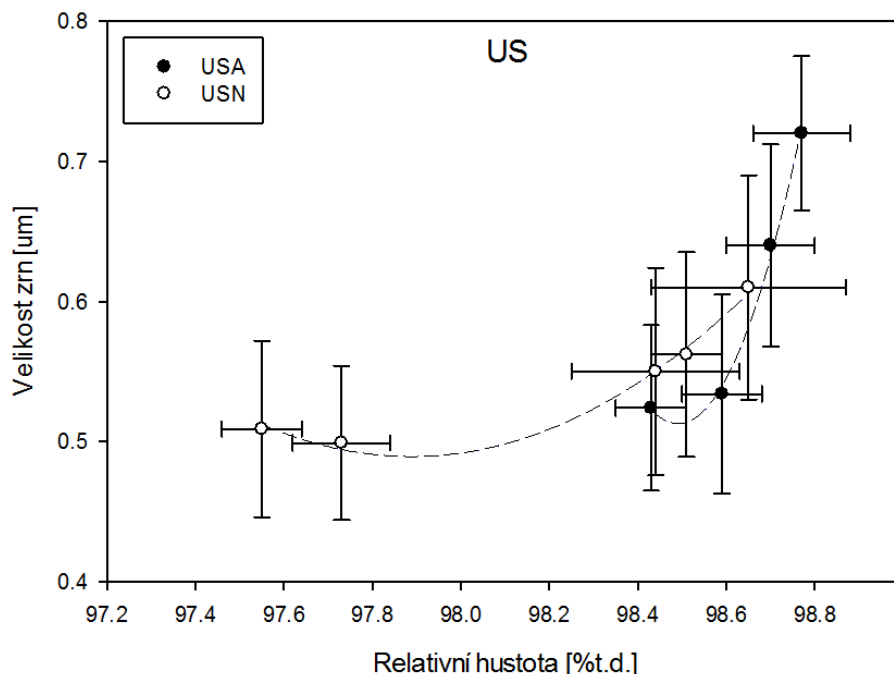
5.8.1 TAI

Ultrazvukové opracování

Obecně lze říci, že aktivované vzorky připravené pomocí ultrazvukového opracování dosáhly vyšší hustoty po slinování než vzorky neaktivované (až o 2 % t.d.). Naopak velikost zrn zůstávala v rámci směřodatné odchylky stejná. Tuto skutečnost popisuje graf na Obrázku 40. Slinovací trajektorie je znázorněna na Obrázku 41, hodnoty relativních hustot a středních velikostí zrn jsou vypsány v Tabulce 11, která je společná pro US i BM.



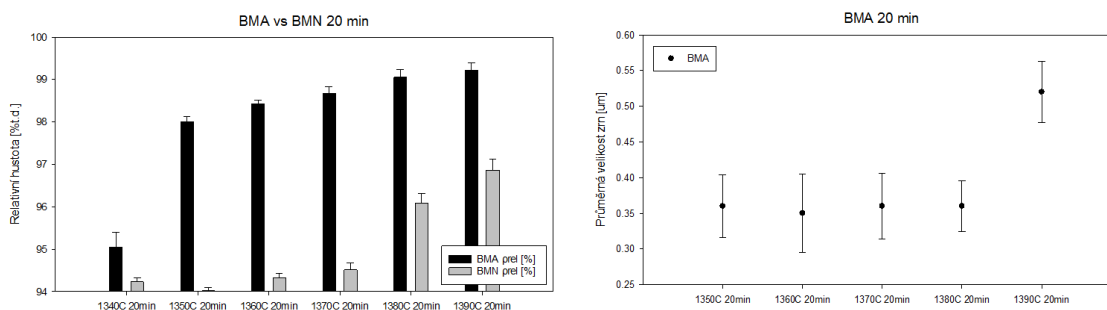
Obrázek 40 Velikost hustoty a průměrná velikost zrn USA vs USN (TAI)



Obrázek 41 Slinovací trajektorie TAI (US)

Ball Milling

V případech, kdy byl použit kulový mlýn lze říci, že i v tomto případě bylo dosaženo určitého zlepšení v dosažené velikosti relativní hustoty ve srovnání s neaktivovanými vzorky. Je zde daleko více vidět rozdíl mezi A a ND a to až 4 % t.d. Závislost dosažené relativní hustoty na průběhu slinování popisuje graf na Obrázku 42. Velikost zrn nebyla u BM porovnávána, jelikož vzorky BMN nedosahovaly požadovaných teoretických hustot (> 98 % t.d.). Nicméně u BMA lze vidět rostoucí charakter se zvyšující se teplotou slinování (viz Obrázek 42). Slinovací trajektorie je porovnávána se slinovací trajektorií US vzorků na Obrázku 44.



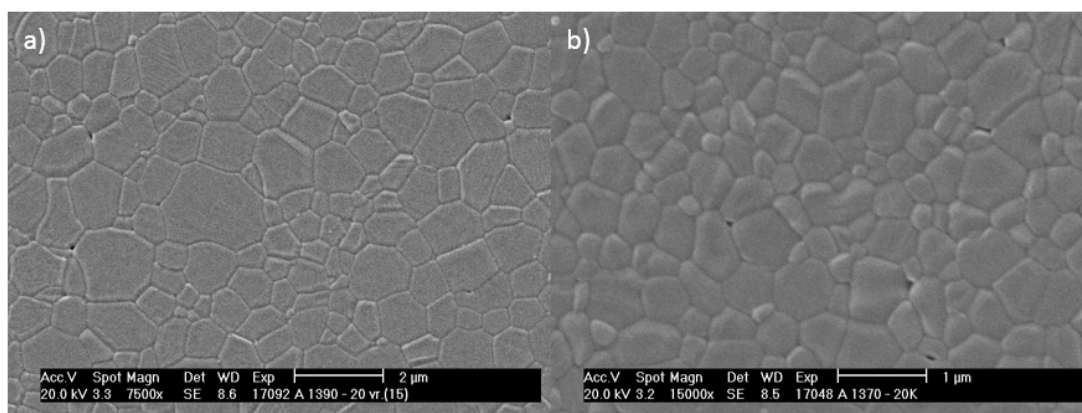
Obrázek 42 Velikost hustoty a průměrná velikosti zrn TAI (BM)

Porovnání US a BM

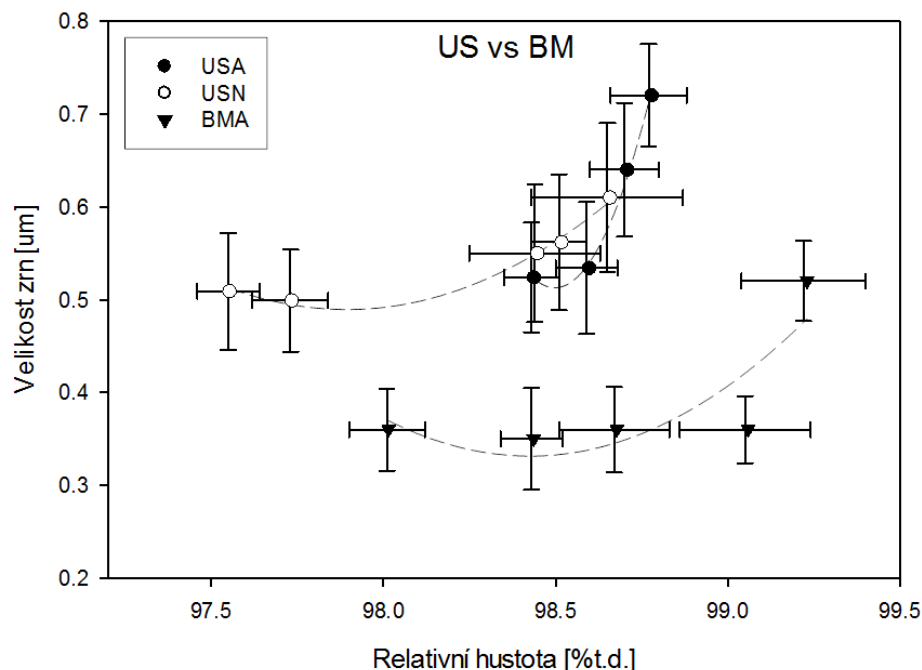
V Tabulce 11 jsou vypsány hodnoty relativních hustot a středních velikostí zrn pro materiál TAI dispergovaný US i BM. Obrázek 43 popisuje mikrostruktury vzorků, které dosáhly porovnatelných relativních hustot, přičemž 43a znázorňuje mikrostrukturu vzorku USA, u kterého byla zjištěna průměrná velikost zrn $0,640 \pm 0,07 \mu\text{m}$ a 43b je mikrostruktura vzorku BMA, který měl velikost zrn $0,361 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Obrázek 44 srovnává slinovací trajektorie US a BM vzorků. Můžeme vidět, že BM vzorky dosahovaly při stejných hodnotách relativní hustoty nižších hodnot střední velikosti zrn z čehož vyplývá, že jako nejlepší metoda se jeví právě BMA. Tento výsledek koresponduje s výsledky porozimetrie, na základě kterého bylo zjištěno, že BMA má nejmenší střední velikost pórů.

Tabulka 11 Hodnoty velikostí relativních hustot a střední velikosti zrn – materiál TAI

	T [°C]; prodleva [min]	A/ND	prel [%]	s/n [%/-], n=9	Dstr [μm]	s/n [μm/-], n=25
US	1340/20	A	98,15	0,09	–	–
		ND	96,32	0,14	–	–
	1350/20	A	98,43	0,08	0,524	0,06
		ND	97,55	0,09	0,509	0,06
	1360/20	A	98,59	0,09	0,534	0,07
		ND	97,73	0,11	0,499	0,06
	1370/20	A	98,70	0,10	0,640	0,07
		ND	98,44	0,19	0,550	0,07
	1380/20	A	98,82	0,21	0,583	0,07
		ND	98,51	0,08	0,562	0,07
	1390/20	A	98,77	0,11	0,720	0,06
		ND	98,65	0,22	0,610	0,08
BM	1340/20	A	95,04	0,20	–	–
		ND	94,23	0,09	–	–
	1350/20	A	98,01	0,11	0,359	0,04
		ND	94,02	0,08	–	–
	1360/20	A	98,43	0,09	0,345	0,06
		ND	94,32	0,11	–	–
	1370/20	A	98,67	0,16	0,361	0,05
		ND	94,51	0,17	–	–
	1380/20	A	99,05	0,19	0,364	0,04
		ND	96,09	0,23	–	–
	1390/20	A	99,22	0,18	0,521	0,04
		ND	96,86	0,21	–	–



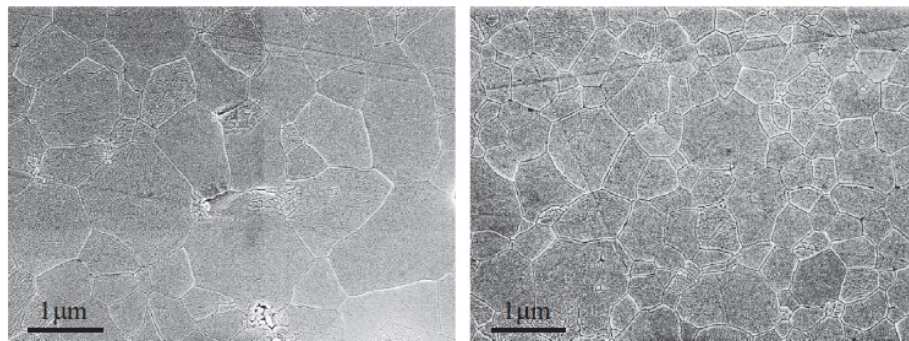
Obrázek 43 Srovnání mikrostruktur s porovnatelnou velikostí relativní hustoty a) USA, b) BMA



Obrázek 44 Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn pro TAI - porovnání ultrazvuku s kulovým mlýnem

Srovnání s ostatními autory

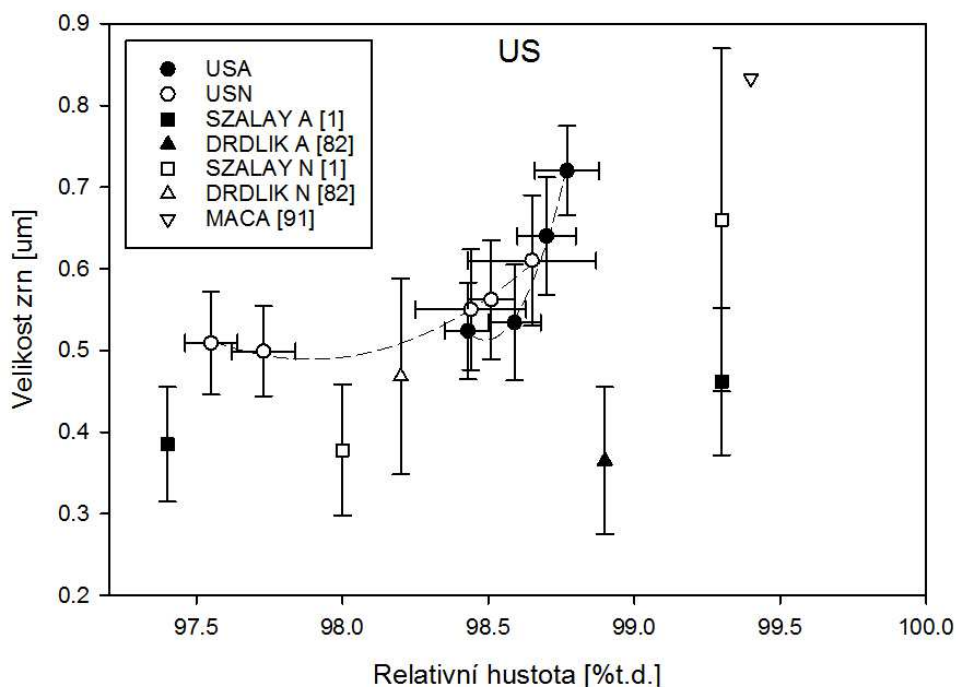
Al_2O_3 je obecně značně zkoumaným materiálem, jelikož jeho využití je poměrně široké. V článku [1] popisují autoři vliv plazmatu pomocí snímků ze SEM (viz Obrázek 45), které u plazmovaného prášku (Al_2O_3 , Taimei Chemicals Co., Ltd., 99,995 %, velikost částic 150 nm) ukazují výrazný rozdíl ve tvaru, velikosti a aglomeraci částic ve srovnání s plazmou neaktivovaným práškem. Autoři nicméně nepotvrzují žádný vliv plazmatické aktivace na deaglomerizaci částic prášku. Při porovnání mikrostruktur po slinování bylo zjištěno, že vzorky připravené z aktivovaných prášků mají nepatrně nižší relativní hustotu oproti vzorkům z neaktivovaných prášků a zároveň nevykazují žádný rozdíl v mikrostruktuře. Slinování přitom probíhalo při 1400 °C/0 hodin. V případě vzorků slinovaných při 1300 °C/1 hodina bylo zjištěno, že průměrná velikost zrn u vzorků připravených z plazmaticky opracovaných prášků byla o cca 30 % nižší než v případě neopracovaných prášků při stejných hodnotách relativních hustot. Při aktivaci použili zařízení DCSBD. Příkon byl nastaven na 400 W a čas opracování byl 30 s. Porovnání relativních hustot a velikostí zrn, které byly získány v rámci této práce s hodnotami, které získal Szalay a ostatní autoři je popsáno pomocí grafů vyobrazených na Obrázcích 46 a 47.



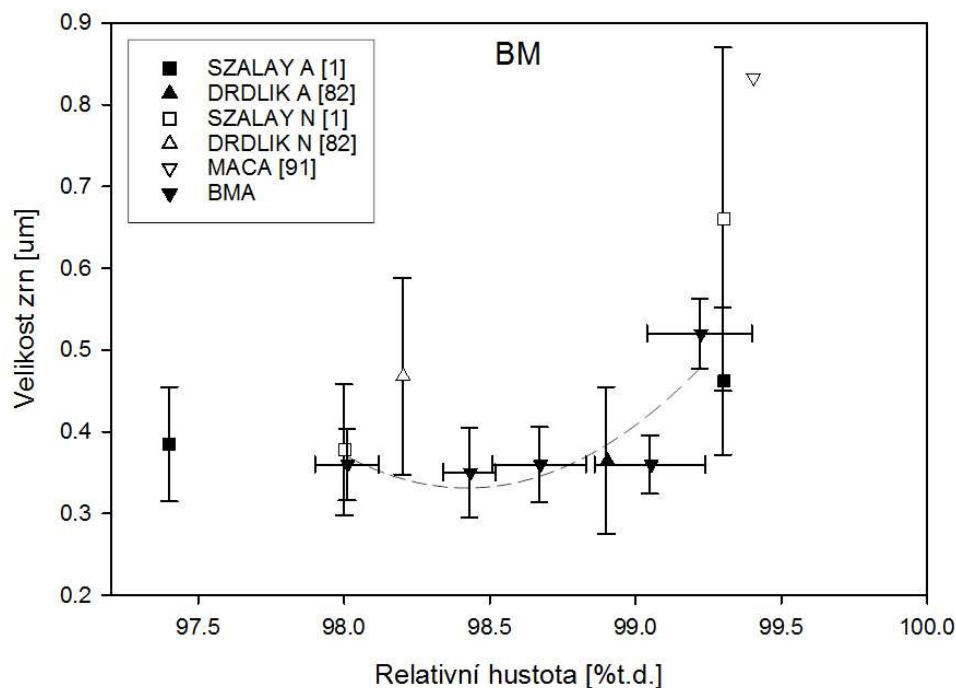
Obrázek 45 Porovnání mikrostruktur slinovaného Al_2O_3 při 1300 °C/1 h a) neoplazmovaný b) oplazmovaný [1]

Můžeme vidět, že v případě USA i USN vzorků jsme dosáhli vyšších hodnot střední velikosti zrn v porovnání s výsledky dosaženými v experimentu v článku [82]. V případě aktivovaných vzorků zkoumaných v [1] dosáhli autoři také nižších hodnot velikostí zrn a vyšších relativních hustot. V článku [91] bylo dosaženo u materiálu TAI relativní hustoty 99,4 % t.d. přičemž velikost zrn odpovídala 1,3 μm . V tomto článku nebyly zveřejněny hodnoty směrodatných odchylek což znemožňuje přesnější porovnání s dosaženými výsledky, nicméně tato hodnota pravděpodobně zapadá do slinovací trajektorie materiálu TAI, přestože je vyšší než hodnoty získané v tomto experimentu.

Pokud bychom hodnoty jiných autorů porovnávali pouze se vzorky, které byly zpracovávány pomocí kulového mlýnu (viz Obrázek 47), tak můžeme pozorovat, že všechny získané hodnoty relativních hustot a střední velikosti zrn jsou v rámci směrodatných odchylek srovnatelné s hodnotami autorů článků [1, 82, 91] a leží na jedné slinovací trajektorii.



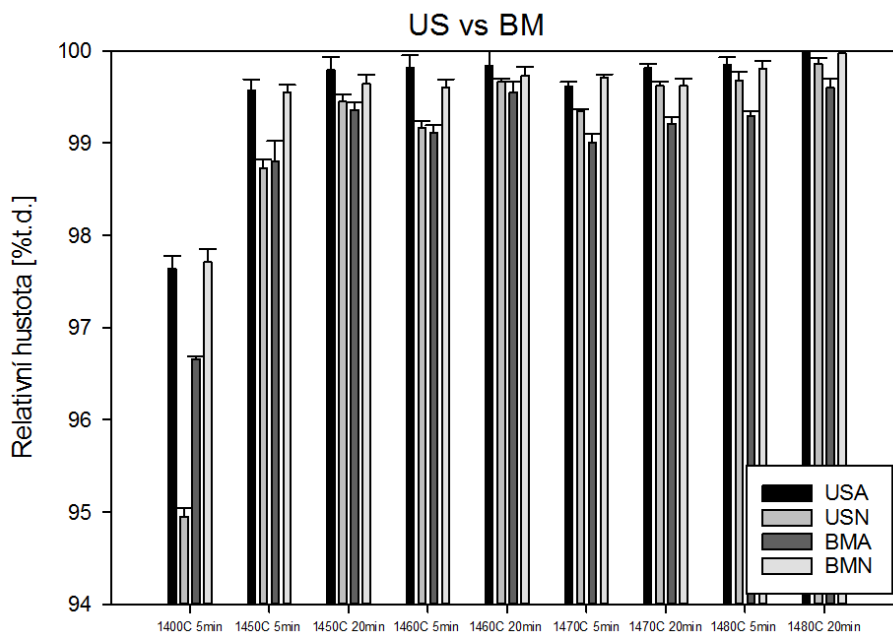
Obrázek 46 Závislost relativní hustoty na střední velikosti zrn pro TAI dispergovaný ultrazvukem – srovnání s ostatními autory (autoři článků 1, 82, 91 započítávali faktor 1,56 – pro účely srovnání výsledků byl tento faktor od jejich výsledků odpočten)



Obrázek 47 Závislosti relativní hustoty na průměrné velikosti zrn pro TAI (US i BM) - srovnání s ostatními autory (autoři článků 1, 82, 91 započítávali faktor 1,56 – pro účely srovnání výsledků byl tento faktor od jejich výsledků odpočten)

5.8.2 TZ

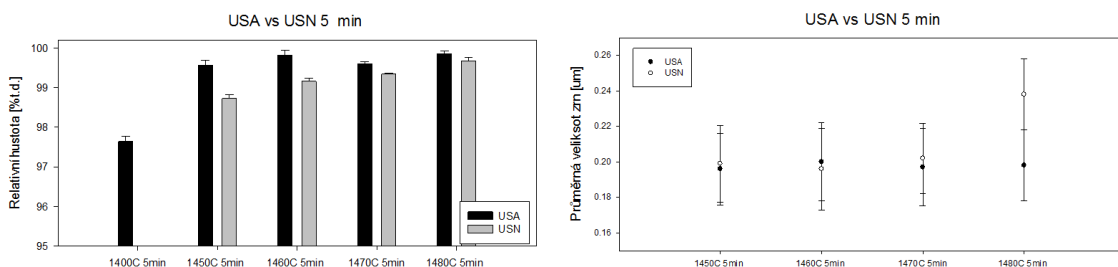
Získané hodnoty relativních hustot pro materiál TZ popisuje graf na Obrázku 48. Jsou zde zahrnuty výsledky pro vzorky dispergované pomocí ultrazvuku i kulového mlýnu. Detailnější výsledky obou metod jsou dále popsány v následujících podkapitolách, nicméně z grafu je patrné, že v případě ultrazvukové disperze dosáhly vzorky vyšších hustot, pokud byly plazmaticky opracované. Naopak u vzorků zpracovávaných na kulovém mlýnu dopadly z hlediska velikosti relativní hustoty lépe vzorky neaktivované.



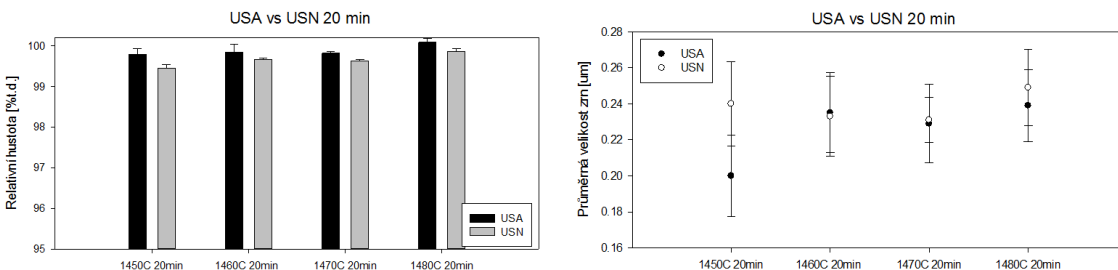
Obrázek 48 Dosažené velikosti relativních hustot pro TZ dispergovaný ultrazvukem i kulovým mlýnem

Ultrazvukové opracování

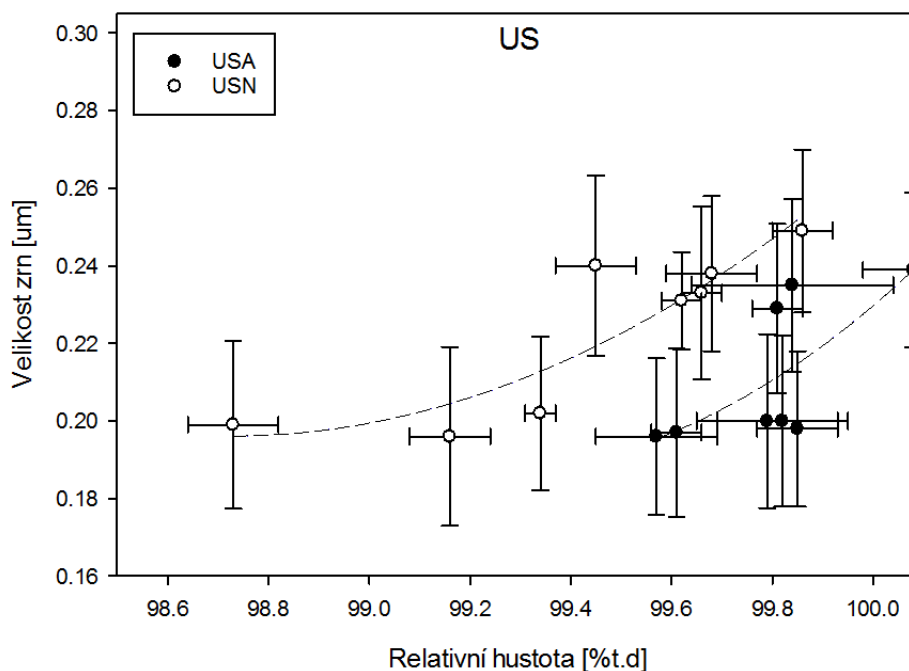
Ultrazvukové opracování materiálu TZ mělo pravděpodobně za následek určité zvýšení relativních hustot vzorků ve srovnání s neaktivovanými vzorky, a to i při delší výdrží na slinovací teplotě, jak je možné pozorovat na grafu na Obrázku 49 a 50. Naopak průměrná velikost zrn zůstávala zachovaná v rámci směrodatné odchylky. Při porovnání slinovacích trajektorií USA a USN vzorků (Obrázek 51) bylo zjištěno, že v případě aktivovaných prášků jsme schopni dosáhnout nižších hodnot střední velikosti zrn při dosažení stejné relativní hustoty. V Tabulce 12 jsou zapsány dosažené hodnoty střední velikosti zrn a relativních hustot pro TZ dispergovány ultrazvukem.



Obrázek 49 Velikost hustoty a střední velikosti zrn pro TZ (US) při slinování 20 minut



Obrázek 50 Velikost hustoty a střední velikosti zrn pro TZ (US) při slinování 20 minut



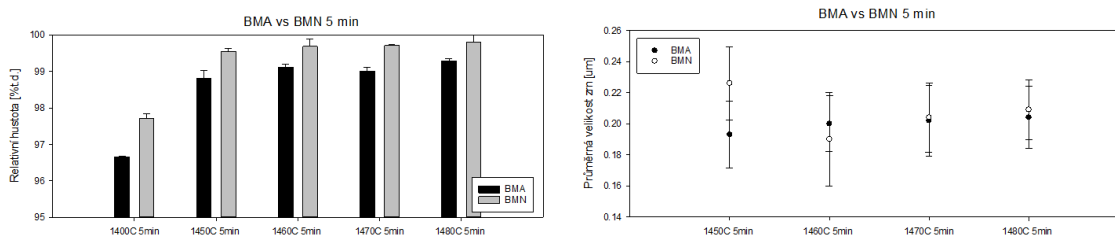
Obrázek 51 Slinovací trajektorie TZ (US)

Tabulka 12 Hodnoty relativních hustot a střední velikosti zrn pro US vzorky (TZ)

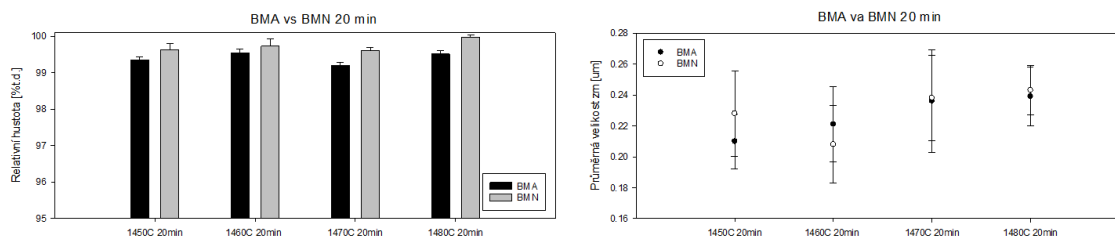
ULTRASOUND	T [°C]; prodleva [min]	A/ND	ρ_{rel} [%]	s/n [%/-], n=9	D _{str} [μm]	s/n [μm/-], n=25
Výdrž 5 minut	1400/5	A	97,64	0,14	–	–
		ND	94,95	0,19	–	–
	1450/5	A	99,57	0,12	0,196	0,02
		ND	98,73	0,12	0,220	0,03
	1460/5	A	99,82	0,13	0,197	0,02
		ND	99,16	0,08	0,196	0,02
	1470/5	A	99,61	0,05	0,197	0,02
		ND	99,34	0,03	0,202	0,02
	1480/5	A	99,85	0,08	0,198	0,02
		ND	99,66	0,09	0,231	0,02
Výdrž 20 minut	1450/20	A	99,79	0,14	0,200	0,02
		ND	99,45	0,14	0,204	0,03
	1460/20	A	99,84	0,20	0,229	0,03
		ND	99,66	0,24	0,221	0,02
	1470/20	A	99,75	0,05	0,235	0,03
		ND	99,78	0,04	0,238	0,03
	1480/20	A	100,08	0,05	0,239	0,02
		ND	99,86	0,06	0,245	0,03

Ball Milling

Neaktivované vzorky připravované pomocí kulového mlýnu dosáhly v tomto případě vyšších relativních hustot než aktivované vzorky, přičemž průměrná velikost zrn je porovnatelná v rámci směrodatné odchylky, jak je možné vidět na Obrázku 52, resp. 53.

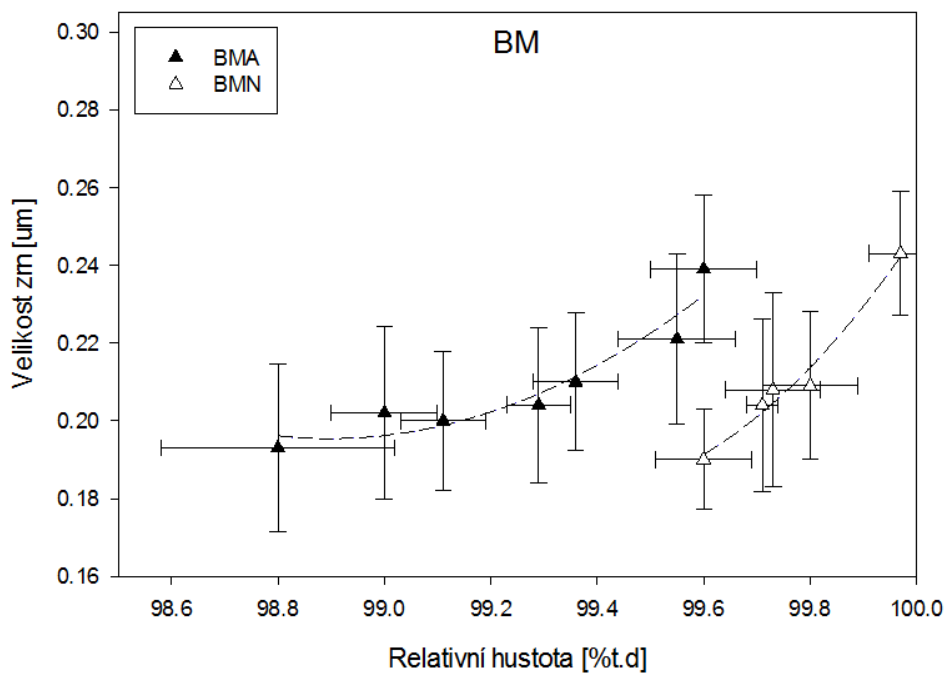


Obrázek 52 Velikost hustoty a střední velikost zrn pro TZ (BM) při slinování 5 minut



Obrázek 53 Velikost hustoty a střední velikost zrn pro TZ (BM) při slinování 20 minut

Slinovací trajektorii popisuje graf na Obrázku 54. Hodnoty získané v rámci tohoto experimentu pro BM jsou zapsané v Tabulce 13.

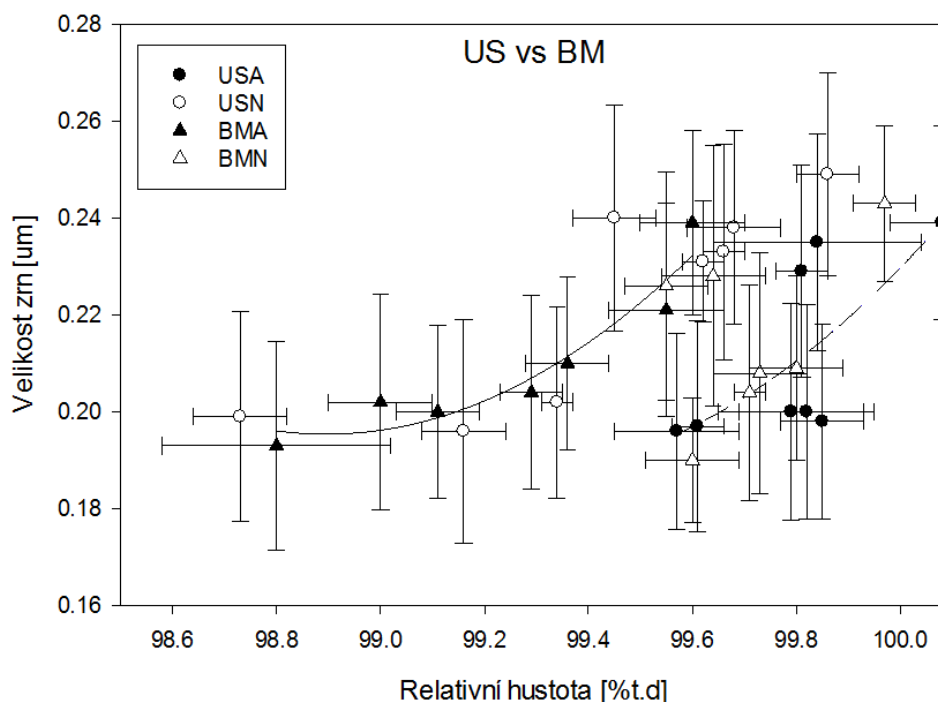


Obrázek 54 Slinovací trajektorie TZ (BM)

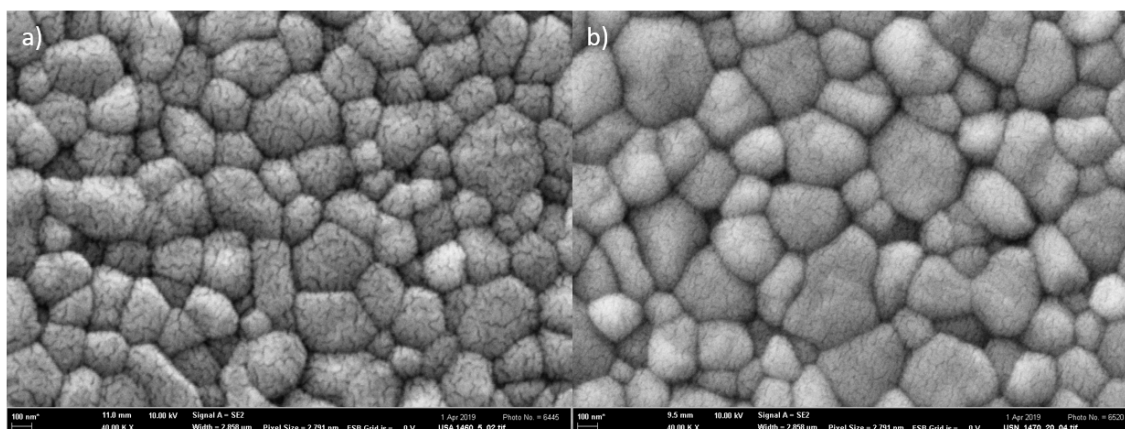
Tabulka 13 Hodnoty relativních hustot a střední velikosti zrn pro vzorky opracované pomocí BM (TZ)

BALL MILLING	T [°C]; prodleva [min]	A/ND	ρ_{rel} [%]	s/n [%/-], n=9	D_{str} [μm]	s/n [μm/-], n=25
Výdrž 5 minut	1400/5	A	96,66	0,21	–	–
		ND	97,71	0,14	–	–
	1450/5	A	98,80	0,22	0,193	0,03
		ND	99,55	0,08	0,226	0,03
	1460/5	A	99,11	0,08	0,200	0,02
		ND	99,68	0,2	0,190	0,03
	1470/5	A	99,00	0,10	0,202	0,02
		ND	99,71	0,03	0,204	0,02
	1480/5	A	99,29	0,06	0,204	0,02
		ND	99,80	0,19	0,209	0,02
Výdrž 20 minut	1450/20	A	99,36	0,08	0,210	0,02
		ND	99,64	0,17	0,228	0,03
	1460/20	A	99,55	0,11	0,221	0,03
		ND	99,73	0,21	0,208	0,03
	1470/20	A	99,21	0,07	0,236	0,03
		ND	99,62	0,08	0,238	0,03
	1480/20	A	99,52	0,10	0,239	0,02
		ND	99,97	0,08	0,243	0,01

Z Obrázku 55 můžeme vidět, že narozdíl od US dispergace je v případě použití BM dosaženo vyšších relativních hustot u neaktivovaných prášků. Pokud obě metody porovnáme (viz graf na Obrázku 55), zjistíme, že USA má pravděpodobně stejný dopad na mikrostrukturu jako BMN a naopak. Obrázek 56 ukazuje srovnání mikrostruktury vzorků, které dosáhly porovnatelné hodnoty relativní hustoty. Mikrostruktura na Obrázku 56a patří vzorku USA slinovaného při 1460 °C/5 min, který dosáhl relativní hustoty $99,82 \pm 0,13$ % t.d a velikost zrn $0,197 \pm 0,02$ μm . Na Obrázku 56b je znázorněna mikrostruktura vzorku USN, který byl slinovaný při teplotě 1470 °C/20 min a dosáhl relativní hustoty $99,78 \pm 0,04$ % t.d a velikosti zrn $0,238 \pm 0,03$ μm . Tyto výsledky korespondují s provedenou porozimetrií, při které bylo zjištěno, že USA a BMN vzorky mají porovnatelné a současně nejlepší výsledky z hlediska porozimetrie.



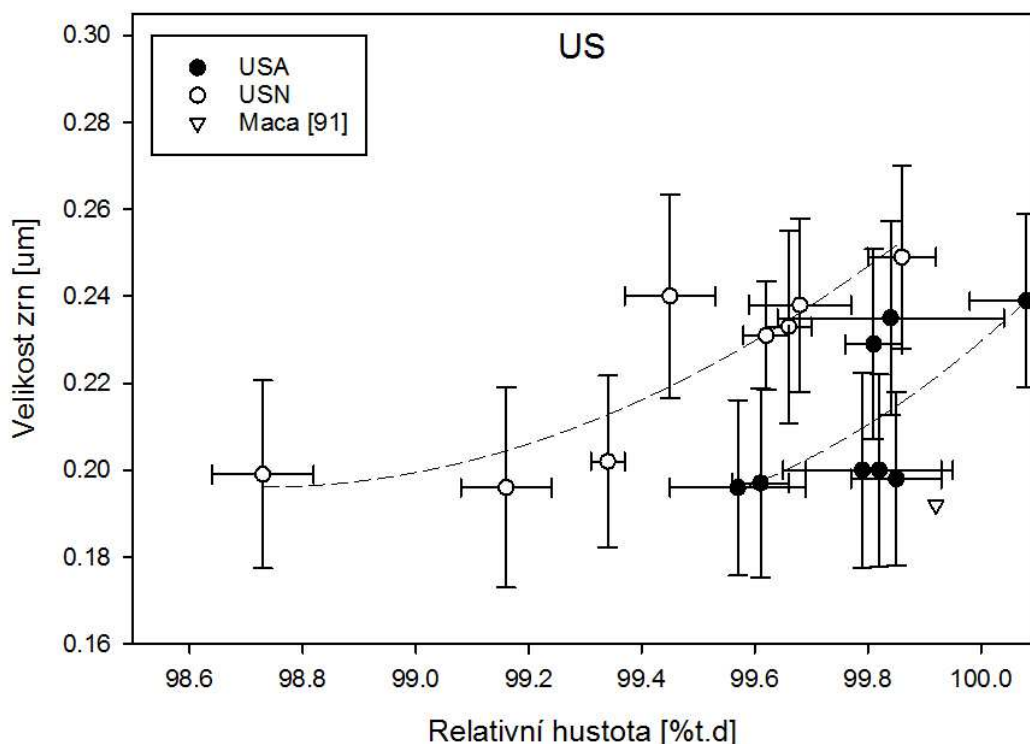
Obrázek 55 Srovnání slinovacích trajektorií pro US a BM



Obrázek 56 Srovnání mikrostruktur a) A a b) ND vzorků TZ s porovnatelnou relativní hustotou

Srovnání s ostatními autory

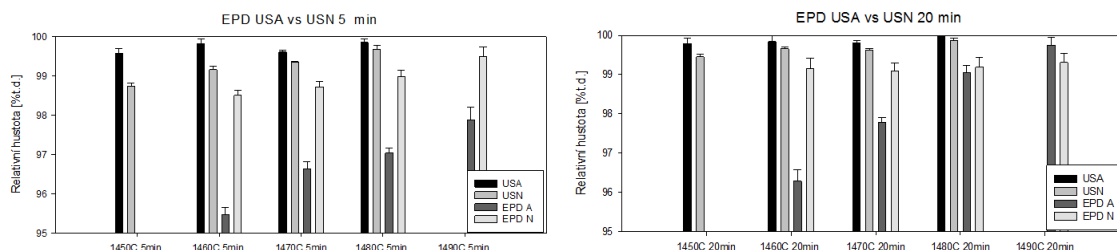
Do grafu na Obrázku 57 je vložen výsledek z [91]. Autoři dosáhli relativní hustoty 99,92 % t.d. a velikosti zrn 0,3 μm , přičemž autoři započítali faktor 1,56. Směrodatné odchylky nebyly zveřejněny, což znemožňuje přesnější porovnání výsledků, nicméně hodnota získaná v rámci experimentu popsaného v článku [91] zapadá spíše do slinovací trajektorie aktivovaných vzorků než do slinovací trajektorie plazmaticky neaktivovaných vzorků.



Obrázek 57 Slinovací trajektorie pro US TZ – srovnání s ostatními autory (autoři článku 91 započítávali faktor 1,56 – pro účely srovnání výsledků byl tento faktor od jejich výsledků odpočten)

Elektroforeticky deponované prášky

Viditelný rozdíl mezi plazmou opracovaným materiálem TZ a práškem, který nebyl vystaven účinkům plazmatu je ten, že elektroforetická depozice aktivovaného prášku trvala déle, jelikož celý proces probíhal při nižším napětí. Nižší napětí bylo způsobeno tím, že aktivovaný prášek měl jinou vodivost než neaktivovaný. Zároveň po celou dobu depozice proud postupně klesal, jelikož rostla tloušťka deponované vrstvy, která se chovala jako rezistor. Současně byl výtěžek ze suspenze připravené z neaktivovaného TZ menší než v případě suspenze z plazmatem opracovaného materiálu. V tomto případě byly podmínky pro plazmovou aktivaci následující: 30 s, 500 W (30 kHz). Tento poznatek koresponduje s prací [65], ve které byl prášek z materiálu TZ plazmován po dobu 60 s při výkonu 400 W (15 kHz). Odlišností mezi aktivovaným a neaktivovaným práškem byla výsledná hmotnost depozitu, přičemž výtěžek ze suspenze připravené z neaktivovaného prášku byl menší než v případě plazmou opracovaného prášku. V rámci tohoto experimentu bylo zjištěno, že EPD vzorky pravděpodobně slinují až při vyšších teplotách (o minimálně 40 $^{\circ}\text{C}$) ve srovnání se vzorky, které nebyly vystaveny EPD (viz grafy na Obrázku 58). V Tabulce 14 jsou vypsány dosažené relativní hustoty pro elektroforeticky deponované prášky TZ.



Obrázek 58 Srovnání velikostí teoretických hustot elektroforeticky deponovaných prášků (EPD A a EPD N) s USA a USN

Tabulka 14 Hodnoty relativních hustot a střední velikosti zrn pro EPD vzorky (TZ) opracované pomocí US

EPD + ULTRASOUND	T [°C]; prodleva [min]	A/ND	$\rho_{\text{rel}} [\%]$	$s/n [\%/-]$, n=9
Výdrž 5 minut	1460/5	A	95,47	0,18
		N	98,50	0,14
	1470/5	A	96,63	0,19
		N	98,72	0,14
	1480/5	A	97,04	0,13
		N	98,99	0,15
	1490/5	A	97,87	0,33
		N	99,50	0,24
Výdrž 20 minut	1460/20	A	96,29	0,28
		N	99,16	0,27
	1470/20	A	97,78	0,12
		N	99,1	0,19
	1480/20	A	99,06	0,18
		N	99,19	0,25
	1490/20	A	99,75	0,21
		N	99,31	0,24

Bylo zjištěno, že při stejném slinovacím cyklu je výsledná velikost relativní hustoty vždy menší, v případě použití aktivovaných prášků než v případech, kdy byly použity neaktivované prášky. U neaktivovaných prášků bylo dosaženo maximální relativní hustoty $99,5 \pm 0,24 \%$ t.d. a to při 1490°C a výdrži 5 minut. Při stejném slinovacím cyklu bylo u aktivovaných vzorků dosaženo relativní hustoty $97,87 \pm 0,33 \%$ t.d. Maximální relativní hustota u aktivovaných prášků byla dosažena při 1490°C a výdrži 20 minut.

EPD experimenty tedy vyvrátily předpoklad, že při separaci aktivovaných a neaktivovaných částic pomocí EPD dojde k výraznému zlepšení výsledné mikrostruktury tím, že pro přípravu suspenzí budou použity pouze plazmaticky aktivované částice.

6 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala vlivem plazmatické aktivace keramických částic na mikrostrukturu slinutých keramických těles. Pro plazmatickou aktivaci keramických částic bylo použito zařízení pro generaci difuzního koplánárního povrchového bariérového výboje (DCSBD). Pro experiment byly zvoleny dva materiály - Al_2O_3 a ZrO_2 dopovaný 3 mol% Y_2O_3 . Pro dispergaci prášků v suspenzích byly použity dvě metody – ultrazvuková dispergace a kulové mletí. Efekt působení DCSBD na korundové a zirkonové prášky byl studován pomocí rtuťové porozimetrie, dilatometrie a pomocí hodnocení dosažených relativních hustot a velikostí zrn pro jednotlivé materiály. Obecně bylo zjištěno, že plazmatická aktivace má vliv na výslednou mikrostrukturu.

Bylo zjištěno, že u aktivovaných vzorků Al_2O_3 převládá oproti neaktivovaným vzorkům desorpce NO nad desorpcí CO. Plazmatická aktivace pravděpodobně způsobuje absorpci NO_x skupin na povrchu materiálu. Bylo také zjištěno, že plazmaticky neaktivované Al_2O_3 prášky dispergované pomocí kulového mlýnu dosahovaly relativních hustot maximálně $96,84 \pm 0,21$ % t.d. narozdíl od aktivovaných prášků, u kterých bylo dosaženo maximální relativní hustoty $99,22 \pm 0,18$ %t.d. a velikost zrn odpovídala $0,52 \pm 0,04$ μm . Slinovací teplota přitom byla 1390 °C. Pokud byla slinovací teplota nastavena o 10 °C nižší, bylo dosaženo porovnatelné velikosti relativní hustoty $99,05 \pm 0,19$ %t.d. a velikost zrn odpovídala $0,36 \pm 0,04$ μm . Pokud byl pro dispergaci použit ultrazvuk, bylo pro aktivované prášky dosaženo maximální relativní hustoty $98,82 \pm 0,21$ % t.d. a velikosti zrn $0,58 \pm 0,07$ μm . U neaktivovaných prášků bylo dosaženo podobné relativní hustoty ve srovnání s aktivovanými ($98,65 \pm 0,22$ % t.d.) přičemž velikost zrn odpovídala $0,61 \pm 0,08$ μm . Při stejných velikostech relativních hustot dosahovaly aktivované prášky zpracovávané pomocí kulového mlýnu nižších hodnot pro velikost zrn ve srovnání s aktivovanými i neaktivovanými prášky zpracovávanými pomocí ultrazvuku.

U aktivovaného materiálu ZrO_2 pravděpodobně dochází k adsorpci většího množství příměsí (CO_2 a NO_2). Maximální dosažená relativní hustota odpovídala hodnotě $100,08 \pm 0,05$ %t.d. se střední velikostí zrn $0,239 \pm 0,02$ μm , přičemž byl pro dispergaci použit ultrazvuk a jednalo se o aktivované prášky. Bylo tedy zjištěno, že plazmaticky aktivované prášky pravděpodobně dosahují po slinutí vyšších relativních hustot v případě použití ultrazvukové dispergace. Současně aktivované prášky dosahují vyšších relativních hustot než neaktivované. Při stejné relativní hustotě dosahují aktivované prášky menší velikosti zrn než neaktivované. Nejmenší velikost zrn při použití ultrazvuku a aktivovaných prášků byla dosažena při 1460 °C a to $0,197 \pm 0,02$ μm , relativní hustota odpovídala $99,82 \pm 0,13$ % t.d. Pokud byl pro dispergaci použit kulový mlýn, dosahovaly aktivované prášky nižších relativních hustot ve srovnání s neaktivovanými prášky. Při stejné relativní hustotě bylo dosaženo nižší velikosti zrn u neaktivovaných prášků. Dále bylo zjištěno, že slinovací trajektorie pro aktivované prášky dispergované ultrazvukem je srovnatelná se slinovací trajektorií neaktivovaných prášků dispergovaných kulovým mlýnem a slinovací trajektorie neaktivovaných prášků dispergovaných pomocí ultrazvuku je srovnatelná s aktivovanými prášky, které byly dispergované kulovým mlýnem. Bylo zjištěno, že elektroforeticky deponované prášky pravděpodobně slinují až při vyšších teplotách (o minimálně 40 °C) ve srovnání se vzorky, které nebyly vystaveny EPD a při stejném slinovacím cyklu se hodnoty relativních hustot pro aktivované a neaktivované prášky začínají vyrovnávat při vyšších teplotách a delších výdržích. EPD experimenty tedy vyvrátily předpoklad, že při separaci aktivovaných a neaktivovaných částic pomocí EPD dojde ke zlepšení výsledné mikrostruktury tím, že pro přípravu suspenzí budou použity pouze plazmaticky aktivované částice.

Lze tedy říci, že plazmatické aktivace má významný vliv na keramickou technologii. Její význam se však odvíjí od volby použitého materiálu a způsobu zpracování suspenzí.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SZALAY, Zsolt, Katarína BODIŠOVÁ, Helena PÁLKOVÁ, Peter ŠVANČÁREK, Pavol D'URINA, Jozef RÁHEL', Anna ZAHORANOVÁ a Dušan GALUSEK. Atmospheric pressure air plasma treated alumina powder for ceramic sintering. *Ceramics International* [online]. 2014, **40**(8), 12737-12743 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.04.124. ISSN 02728842.
- [2] *CeramTec the ceramic expert* [online]. [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: www.ceramtec.cz
- [3] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY: Studijní opory*. Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [4] ČOS 939001 český obranný standard, korundová keramika pro pancéřování
- [5] *Vysoká škola chemicko technologická v Praze* [online]. 2010 [cit. 2010-05-17]. Oxidická keramika. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-8-C.pdf>.
- [6] HIND, Andrew R., Suresh K. BHARGAVA a Stephen C. GROCOTT. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1999, **146**(1-3), 359-374 [cit. 2019-01-15]. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00798-5. ISSN 09277757.
- [7] Lanteri, V & Heuer, Arthur & Mitchell, Terence. (2019). Tetragonal Phase in the System ZrO₂-Y₂O₃
- [8] Cawley J.D. and Lee W.E.: Oxide ceramics, pp. 47 - 117 in Swain M. (vol. ed.): *Structure and Properties of Ceramics* = Materials Science and Technology – Volume 11 (Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J., series eds.). Wiley-VCH, Weinheim 2005.
- [9] Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice, Ing. Vladimír Skácel, Ing. Jana Fiedlerová, Ing. Karel Nejezchleb CSc., T-CERAM s.r.o., Lib_ice 60, skacel@t-ceram.com, www.t-ceram.com
- [10] OVČAČÍKOVÁ, Hana a Jozef VLČEK. *SPECIÁLNÍ KERAMICKÉ MATERIÁLY: Studijní opory*. Ostrava, 2013. ISBN 978-80-248-3365-1.
- [11] ČESÁNEK, J., MATĚJKA, J. Aspekty nasazení řezné keramiky při opracování těžkoobrobitelných materiálů. In *Strojírenská technologie - Plzeň 2004*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2004. s. 1-6. ISBN: 80-7043-304-3
- [12] MARI, D., BOLOGNINI, S., FERUSIER, G., CUTARD, T., VIATTE, T., BENOIT, W. TiMoCN based cermetů Part II. Microstruktura and room temperature mechanika properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 21 (2003). ISSN 0263-4368
- [13] LEICHTFRIED, G., SOUTHOFF, G., SPRINGGS, G.E. Refractory, Hard and Intermetallic Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002. 267 P. ISBN 3-540-42961-1.
- [14] ETTMAYER, P., KOLASKA, H., LENGAUER, W., DREYERT, K. Ti(C,N) Cermets – Metalurgy and properties. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 13 (1995). ISSN 0263-4368
- [15] SHIAU, Fuh-Shan, Tsang-Tse FANG a Tsung-Hsing LEU. Effects of milling and particle size distribution on the sintering behavior and the evolution of the microstructure in sintering powder compacts. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 1998, **57**(1), 33-40 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00195-3. ISSN 02540584
- [16] ONUMAEGBU, C., J. MOONEY, A. ALASWAD a A.G. OLABI. Pre-treatment methods for production of biofuel from microalgae biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **93**, 16-26 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.rser.2018.04.015. ISSN 13640321.
- [17] KASS, Michael D., James O. KIGGANS a Thomas T. MEEK. Ultrasonic modification of alumina powder during wet-ball milling. *Materials Letters* [online]. 1996, **26**(4-5), 241-243 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/0167-577X(95)00226-X. ISSN 0167577X
- [18] *Chemické listy: Modifikace a charakterizace povrchu polymerů po expozici v plazmatu*. Praha: Česká společnost chemická, 2018, **2018**(Vol 112 No 1). ISSN 1213-7103.
- [19] R. A. WOLF. Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification. *John Wiley & Sons*, 2012, New Jersey
- [20] Prášková metalurgie. ust.fme.vutbr.cz [online]. [Cit.2016-02-28]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/opory_soubory/technologie_tvareni/kapitola_5.htm

- [21] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80 720-4248-3.
- [22] CARTER, C., NORTON, M. *Ceramic materials: science and engineering*. Second edition. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [23] CHEN, D.-J., MAYO, M.J. Rapid Rate Sintering of Nanocrystalline ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 1996, roč. 79, č. 4, s. 906-912. ISSN 0002-7820.
- [24] SALAMON, D., MACA, K., SHEN, Z. Rapid sintering of crack-free zirconia ceramics by pressure-less spark plasma sintering. *Scripta Materialia*. 2012, roč. 66, č. 11, s. 899-902. ISSN 1359-6462.
- [25] RIEDEL, R., CHEN, I. *Ceramics Science and Technology*. 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012. ISBN 9783527631964
- [26] PRAJZLER, V. *Rychlé slinování pokročilých keramických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 47 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Karel Maca, Dr..
- [27] XU, Xiaojing, Xue DONG, Anran GUO, Mingchao WANG, Guofa SUI a Jiachen LIU. Effect of binder types on the properties of the mullite fibrous ceramics prepared by TBA-based gel-casting method. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(1), 228-233 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.143. ISSN 02728842
- [28] YOUNG, Albert C., Ogbemi O. OMATETE, Mark A. JANNEY a Paul A. MENCHHOFER. Gelcasting of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1991, **74**(3), 612-618 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04068.x. ISSN 0002-7820
- [29] STABILITA SUZPENZÍ A DISPERZÍ – PROČ JSOU PARAMETRY JAKO VELIKOST ČÁSTIC, ZETA POTENCIÁL A REOLOGICKÉ VLASTNOSTI TAK DŮLEŽITÉ? Malvern Instruments Ltd., www.malvern.com (zastoupen ANAMET s.r.o., www.anamet.cz)
- [30] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 10, s. 2341-59
- [31] RAHAMAN, Mohamed N. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press, 2003. 875 s. ISBN 0824709888.
- [32] B. Derjaguin, L. Landau (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physico Chemica URSS* 14, 633
- [33] E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids, *Elsevier*, Amsterdam
- [34] Larson, R.G (1999), The Structure and Rheology of Complex Fluids, *Oxford University Press*, New York.
- [35] Zeta Potential in 30 Minutes, Technical Note available from www.malvern.com
- [36] Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water, ASTM Standard D 4187-82, American Society for Testing and Materials, 1985
- [37] Xiaoqing ZHANG, Yanli ZHANG, Han CHEN, Lucun GUO. Effect of pH on rheology of aqueous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ colloidal system. *Journal of Advanced Ceramics*, 2014, 3(2): 125-131
- [38] MICHÁLKOVÁ, M., K. GHILLÁNYOVÁ a D. GALUSEK. The influence of solid loading in suspensions of a submicrometric alumina powder on green and sintered pressure filtrated samples. *Ceramics International* [online]. 2010, **36**(1), 385-390 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.07.032. ISSN 02728842
- [39] BOCCACCINI, A. R. – ZHITOMIRSKY, I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing - Part 2. *InterCeram: International Ceramic Review*. 2005, 54, 4, s. 242–246. doi: 10.1016/S1359-0286(02)00080-3.
- [40] AMMAM, M. Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review. *RSC Advances*. 2012, 2, 20, s. 7633. doi: 10.1039/c2ra01342h.
- [41] SARKAR, P. – NICHOLSON, P. S. Electrophoretic deposition (EDP): Mechanisms, Kinetics, and Applications to Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 8, s. 1987–2002. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.

- [42] CRUZ, R. C. et al. Double layer electrical conductivity as a stability criterion for concentrated colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017, 520, s. 9–16. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.01.059.
- [43] SCHENKEL, J. H. – KITCHENER, J. A. A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension. *Transactions of the Faraday Society*. 1960, 56, s. 161. doi: 10.1039/tf9605600161.
- [44] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-2441-669-4
- [45] BASU, R. N. – RANDALL, C. A. –MAYO, M. J. Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, 84, 1, s. 33–40.
- [46] BESRA, L. – LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007, 52, 1, s. 1–61. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [47] UCHIKOSHI, T. et al. Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Research*. 2001, 16, 2, s. 321–324. doi: 10.1557/JMR.2001.0048.
- [48] FERRARI, B. – MORENO, R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997, 17, 4, s. 549–556. doi: 10.1016/S0955-2219(96)00113-6.
- [49] CALLISTER, William D a David G RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. / Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010, 885, [82] p. ISBN 0470419970.
- [50] CHEN, F. F. *Úvod do fyziky plazmatu*. B.m.: Academia, 1984
- [51] PIEL, A. *Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. B.m.: Springer Science & Business Media, 2010. ISBN 9783642104916.)
- [52] GRULICH, Ondřej. *Povrchové úpravy biomateriálů v plazmatu*. Zlín, 2015. Dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc. RNDr. Petr Ponížil, Ph.D.
- [53] INAN, U. S., GOŁKOWSKI, M. *Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists*. B.m.: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0521193726
- [54] FRIDMAN, A. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. ISBN 9781107684935
- [55] DINKLAGE, A., KLINGER, T., MARX, G., SCHWEIKHARD, L. *Plasma Physics: Confinement, Transport and Collective Effects (Lecture Notes in Physics)*. ed. 2005. B.m.: Springer, 2005. ISBN 3540252746
- [56] *PLAZMA – 4. SKUPENSTVÍ LÁTKY*. [PDF dokument online]. Katedra fyziky na Fakultě aplikovaných věd Západočeské univerzity v Plzni, 2013-02-01 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL http://www.kfy.zcu.cz/dokumenty/AFY/AFY_v2.pdf>.)
- [57] Světlo: Plazma je všude kolem nás. 2001, 2. Dostupné také z: <http://www.odbornecasopisy.cz/svetlo/casopis/tema/plazma-je-vsude-kolemnas--16959>
- [58] D. DOYLE, Jake. Evaluation of a non-thermal plasma generator for plasmaassisted combustion in an oil burner. Colorado State University, 2013
- [59] SCHUTZE, A., J.Y. JEONG, S.E. BABAYAN, JAEYOUNG PARK, G.S. SELWYN a R.F. HICKS. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 26(6), 1685-1694 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1109/27.747887. ISSN 00933813
- [60] *Plasma classification (types of plasma)*. [online]. Plasma-Universe.com, 2011-08-16 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z URL <http://www.plasmauniverse.com>
- [61] *Co je to plazma?* [online]. Ústav fyziky atmosféry AV ČR, v.v.i., 2013 [cit. 2013-07-15] Dostupné z URL <http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/definice.html>
- [62] BUDÍK, M. Elektrické charakteristiky povrchového výboje pro rozklad organických látek. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 64 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Milada Bartlová, Ph.D
- [63] XU, X. Dielectric barrier discharge - Properties and applications. *Thin Solid Films*. 2001, 390, 1-2, s. 237–242. doi: 10.1016/S0040-6090(01)00956-7
- [64] NEHRA, V. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. , 2, s. 53–68. doi: el.1431. jaro2012.C6900.um.

- [65] ILČÍKOVÁ, Martina. *Účinky plazmové aktivace keramických částic při elektroforetické depozici jemnozrnných oxidových keramik*. Brno, 2018. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Jozef Ráhel'.
- [66] SZALAY, Zsolt. *Plazmová úprava povrchov lignocelulózových materiálů*. Bratislava, 2009. 79 s. Diplomová práce. Univerzita Komenského v Bratislavě.)
- [67] KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003, 23, 1, s. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385
- [68] PRÉAUCHAT, Boris a Stefan DRAWIN. Properties of PECVD-deposited thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2001, **142-144**, 835-842 [cit. 2019-01-03]. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01211-7. ISSN 02578972
- [69] *Energy Professional Symposium* [online]. [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: www.energyprofessionalsymposium.com
- [70] GELL, M, E.H JORDAN, Y.H SOHN, D GOBERMAN, L SHAW a T.D XIAO. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2001, **146-147**, 48-54 [cit. 2019-01-03]. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01470-0. ISSN 02578972.
- [71] YEUNG, K. W. K., POON, R. W. Y., LIU, X. Y. a kol. Investigation of nickel suppression and cytocompatibility of surface-treated nickel-titanium shape memory alloys by using plasma immersion ion implantation. *Journal of biomedical materials research. Part A*. 2005, roč. 72, č. 3, s. 238–245. ISSN 1549-3296. doi.:10.1002/jbm.a.30201
- [72] DVOŘÁKOVÁ, Eva. Předúprava oceli nízkoteplotním plazmatem pro zvýšení pevnosti lepeného spoje. *MM Spektrum: Trendy / Povrchové úpravy* [online]. 2017, 2017 / 11, , 46 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: www.mmspektrum.com/clanek/preduprava-oceli-nizkoteplotnim-plazmatem-pro-zvyseni-pevnosti-lepeneho-spoje.html
- [73] BOUDOU, J.P, J.I PAREDES, A CUESTA, A MARTÍNEZ-ALONSO a J.M.D TASCÓN. Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres. *Carbon* [online]. 2003, **41**(1), 41-56 [cit. 2019-01-03]. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00270-1. ISSN 00086223.
- [74] WEI, Q.F., X.Q. WANG, R.R. MATHER a A.F. FOTHERINGHAM. ESEM study of size removal from ceramic fibers by plasma treatment. *Applied Surface Science* [online]. 2003, **220**(1-4), 217-223 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00867-5. ISSN 01694332
- [75] HEGEMANN, Dirk, Herwig BRUNNER a Christian OEHR. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2003, **208**, 281-286 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X. ISSN 0168583X
- [76] GOKUS, T., R. R. NAIR, A. BONETTI, et al. Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment. *ACS Nano* [online]. 2009, **3**(12), 3963-3968 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1021/nn9012753. ISSN 1936-0851.
- [77] LUTING, Yan, Si WENJIE, Miao HEZHUO, H. WEI, G. ZHIGANG a P. YIKANG. Surface Modification of Ultrafine Ceramic Powders by Low Temperature Plasma Polymerization. *Key Engineering Materials* [online]. 2004, **264-268**, 109-112 [cit. 2019-01-14]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.109. ISSN 1662-9795
- [78] HEGEMANN, Dirk, M. Mokbul HOSSAIN a Dawn J. BALAZS. Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2007, **58**(2-3), 237-240 [cit. 2019-01-03]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.027. ISSN 03009440.
- [79] HANIČINEC, Martin. *Plazmová úprava povrchu krystalického křemíku* [online]. Brno, 2012 [cit. 2019-04-14]. Dostupné z: <<https://is.muni.cz/th/euwrt/>>. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Pavel Šťáhel.
- [80] PRYSIAZHNYI, Vadym. Atmospheric Pressure Plasma Treatment and Following Aging Effect of Chromium Surfaces. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* [online]. 2013, **03**(02), 138-145 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.4236/jsemat.2013.32018. ISSN 2161-4881
- [81] PRYSIAZHNYI, V., P. VASINA, N.R. PANYALA, J. HAVEL a M. CERNAK. Air DCSBD plasma treatment of Al surface at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*

- [online]. 2012, **206**(11-12), 3011-3016 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.12.039. ISSN 02578972
- [82] DRDLIK, Daniel, Tomas MORAVEK, Jozef RAHEL, Monika STUPAVSKA, Jaroslav CIHLAR, Katarina DRDLIKOVA a Karel MACA. Electrophoretic deposition of plasma activated sub-micron alumina powder. *Ceramics International* [online]. 2018, **44**(8), 9787-9793 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.02.215. ISSN 02728842.
- [83] ŠTĚPÁNOVÁ, Vlasta, Pavel SLAVÍČEK, Jakub KELAR, Jan PRÁŠIL, Milan SMĚKAL, Monika STUPAVSKÁ, Jana JURMANOVÁ a Mirko ČERNÁK. Atmospheric pressure plasma treatment of agricultural seeds of cucumber (*Cucumis sativus* L.) and pepper (*Capsicum annum* L.) with effect on reduction of diseases and germination improvement. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2018, **15**(2) [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1002/ppap.201700076. ISSN 16128850.
- [84] KAŠTYL, J. Vytlačování vrstevnatých keramických těles. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 69 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Martin Trunec, Dr. Černák M., Černáková L., Hudec I., Kovácik D. and Zahoranová A. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and its applications for in-line processing of low-added-value materials. *The European Physical Journal Applied Physics*, 47 (2009), p. 33–40.
- [85] RAMI, Marie-Laure, Martine MEIRELES, Bernard CABANE a Christian GUIZARD. Colloidal Stability for Concentrated Zirconia Aqueous Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, **92**, S50-S56 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02681.x. ISSN 00027820.
- [86] MATOUŠEK, Aleš. *Kompozitní stomatologické biomateriály-struktura, analýza a vlastnosti* [online]. Brno, 2012 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/23941>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Jaroslav Cihlář.
- [87] KOLÁŘ, M. Obrobitelné biokeramiky připravené metodou gelového lití. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 50 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Martin Trunec, Dr
- [88] Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné-Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti. Český normalizační institut, 1996
- [89] ČSN EN 623-2. Speciální technická keramika monolitická keramika. Všeobecné a strukturální vlastnosti. Část 2: Stanovení hustoty a pórovitosti. Český normalizační institut, 1995
- [90] MACA, Karel, Vaclav POUCHLY, Daniel DRDLIK, Hynek HADRABA a Zdenek CHLUP. Dilatometric study of anisotropic sintering of alumina/zirconia laminates with controlled fracture behaviour. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(14), 4287-4295 [cit. 2019-05-09]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.030. ISSN 09552219.